

**Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeit
der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff
und
Beiträge zur Chemie von 1.4-Dithiinen.**

Herta Hartmann

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555601_0004

STRUKTUR- UND LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT
DER EN-REAKTION MIT SINGULETT-SAUERSTOFF
UND
BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON 1.4-DITHIINEN.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Herta Hartmann
aus München

1979



1. Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Gollnick
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 12. 1979

Meinem Vater
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1973 bis Januar 1979 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die mit stets erwiesene Unterstützung, für wertvolle Diskussionen bei Durchführung und Niederschrift der Arbeit sowie für seine wohlwollende persönliche Betreuung.

Viele kinetische Messungen und zahlreiche Synthesen führte Fräulein Angelika Haunreiter sehr zuverlässig durch. Auch für die graphische Gestaltung der Arbeit sei ihr aufrichtig gedankt.

Für die rasche und sorgfältige Anfertigung der Analysen und Spektren danke ich den Damen und Herren des mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors.

An dieser Stelle sei Herr H. Huber hervorgehoben, auf dessen Rat und Hilfe ich mich bei apparativen Schwierigkeiten an physikalischen Geräten stets verlassen konnte.

Schließlich gilt mein Dank noch Herrn O. Schieda für seine wertvolle experimentelle Mitarbeit im Rahmen seines organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I.	Einleitung und Problemstellung 1
I.1.	Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff 1
I.2.	Darstellung von Singulett-Sauerstoff 4
I.3.	Nachweis, Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Singulett-Sauerstoff 5
I.4.	Problemstellung 10
II.	Theoretischer Teil
II.1.	Die Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration β und die Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Singulett-Sauerstoff mit einfachen di-, tri- und tetraalkylierten offenkettigen und cyclischen Monoolefinen in Lösung 13
II.1.1.	Allgemeines kinetisches Schema der photosensibilisierten Oxygenierungsreaktion... 13
II.1.2.	Der Sensibilisator 17
II.1.3.	Ergebnisse und Diskussion 18
II.1.4.	Ausschluß der Löschung von Singulett-Sauerstoff durch einfache Monoolefine 24
II.1.5.	Zur Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g 28
II.1.6.	Zur experimentellen Ermittlung von β 30
II.1.6.1.	Synthesen der Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren 30
II.1.6.2.	Reaktionskinetische Messungen..... 30
II.1.7.	Ergebnisse 31
II.1.7.1.	Auswertung der Sauerstoffaufnahmekurven.... 31

II.1.7.2.	Gaschromatographische Analyse zur Produktbildung und zur Produktverteilung	37
II.1.8.	Zur Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sensibilisierten Photooxygenierung des TME.....	40
II.1.8.1.	Formalkinetik der Konkurrenzversuche.....	40
II.1.8.2.	Experimentelle Bemerkungen und Auswertung der Konkurrenzversuche	41
II.1.9.	Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse	46
II.1.10.	Diskussion	56
II.2.	Zum Mechanismus der sensibilisierten Photooxygenierung von Monoolefinen in Lösung..	59
II.2.1.	Mechanistische Vorschläge	59
II.2.2.	Mechanistische Kriterien	61
II.2.3.	Zum Mechanismus der sensibilisierten O_2^- Übertragung auf Monoolefine in Lösung	65
II.2.3.1.	Elektronische Effekte	65
II.2.3.2.	Sterische Effekte	66
II.2.3.3.	Konformative Effekte	66
II.2.3.4.	Aktivierungsparameter	72
II.2.3.5.	Isotopieeffekte	72
II.2.3.6.	Zwischenstufen	72
II.2.3.7.	Solvenseffekte	73
II.2.3.7.1.	Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_9	73
II.2.3.7.2.	Korrelation von $\log k_9$ mit den E_T -Werten...	73
II.2.3.7.3.	Korrelation von $\log k_9$ mit der E^- -Funktion. Die Dipolmomente der Ausgangskomponenten und der Hydroperoxide.....	80
II.2.3.7.4.	Das Dipolmoment des Übergangszustandes.....	80
II.2.4.	Abschließende Diskussion zum Mechanismus der En-Reaktion	97
II.2.4.1.	Kurze Übersicht über die experimentellen Befunde	97

II.2.4.2.	Ausschluß mechanistischer Alternativen	98
II.3.	MO-störungstheoretischer Interpretationsversuch der Reaktivität der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher Monoolefine	102
II.3.1.	Allgemeines	102
II.3.2.	Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen Singulett-Sauerstoff und einem Monoolefin	102
II.3.3.	Ableitung des Ausdrucks für die Stabilisierungsenergie	107
II.3.4.	Beziehung von $\log k_g$ zu den Orbitalenergien	110
II.3.5.	Der Einfluß des Winkels φ auf die Reaktivität der sensibilisierten O_2^- Übertragung auf Monoolefine	117
II.3.6.	Kritische Anmerkungen zum MO-störungstheoretischen Interpretationsversuch....	131
II.3.7.	Anhang: Beziehung von $\log k_g$ zu den Ionisierungspotentialen der Olefine.....	132
II.4.	Zur Chemie von 1.4-Dithiinen	137
II.4.1.	Einleitung und Problemstellung	137
II.4.2.	Allgemeines	138
II.4.2.1.	Darstellung	138
II.4.2.2.	Struktur und Reaktionsverhalten	141
II.4.3.	Photochemische Umsetzungen	142
II.4.3.1.	Zur Photodimerisierung von 2.5-Diphenyl-1.4-Dithiin(<u>3</u>).....	142
II.4.3.2.	Zur Photodimerisierung von 1.4-Dithiin(<u>1</u>)	144
II.4.3.3.	Versuche zu Photocycloadditionen von 1.4-Dithiinen an Olefine und Acetylene	145

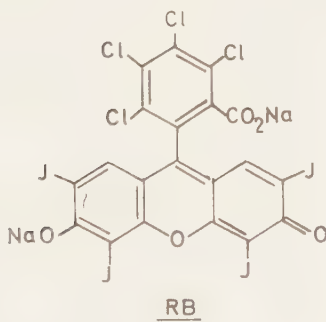
	Seite
II.4.3.4.	Additionsversuche von Maleinsäurean- hydrid an <u>1</u> und <u>3</u> in Methylenbromid..... 147
II.4.3.5.	Die Photooxidation von <u>1</u> und <u>3</u> 148
II.4.4.	Thermische Umsetzungen 149
III.	<u>Experimenteller Teil</u>
III.1.	Allgemeines 151
III.1.1.	Physikalische Methoden und Meßgeräte 151
III.1.2.	Herkunft und Reinigung der Lösungsmit- tel 152
III.1.3.	Schicht- und Säulenchromatographie 152
III.2.	Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration β von einfachen Monoolefinen in Lösung 153
III.2.1.	Darstellung, Herkunft und Reinigung der untersuchten Olefine 153
III.2.2.	Der Sensibilisator 156
III.2.3.	Die Apparatur zur Durchführung sensibi- lisierter Photooxygenierungen in Lösung.. 157
III.2.3.1.	Das Belichtungsgefäß 157
III.2.3.2.	Die Meß- und Registriereinrichtung 159
III.2.4.	Die Durchführung einer Standardmessung... 161
III.2.5.	Beispiel für die Auswertung einer Stan- dardmessung 163
III.2.6.	Fehlerbetrachtung 169
III.3.	Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindig- keitskonstanten k_9 der sensibilisierten Oxygenierung von TME 170
III.3.1.	Die Belichtungsapparatur 170
III.3.2.	Arbeitsweise bei den Konkurrenzversu- chen 172
III.3.3.	Zur gaschromatographischen Ermittlung der Akzeptorkonzentrationen 174

	Seite
III.3.4.	Ergebnisse 175
III.3.5.	Fehlerbetrachtung 188
III.4.	Photochemische und thermische Reaktionen von 1.4-Dithiinen 189
III.4.1.	Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien 189
III.4.2.	Photochemische Arbeitsmethoden 196
III.4.2.1.	Durchführung der Belichtungen 196
III.4.2.2.	Vorbereitung der Belichtungsproben 199
III.4.3.	Isolierung und Identifizierung der Belichtungsprodukte 199
III.4.3.1.	Die Dimerisierung von <u>3</u> 199
III.4.3.2.	Die Dimerisierung von <u>1</u> 200
III.4.3.3.	Photochemische Additionsversuche 201
III.4.3.4.	Photochemische Additionsversuche von Maleinsäureanhydrid an <u>1</u> und <u>3</u> in Methylbromid 201
III.4.3.5.	Zur Photooxidation von <u>1</u> und <u>3</u> 202
III.4.4.	Thermische Umsetzungen 203
IV.	Zusammenfassung 205
V.	Literaturverzeichnis 209

Symbole und Abkürzungen.

A	= Akzeptor
AO ₂	= Allylhydroperoxid
DMF	= 2.5-Dimethylfuran
E _A	= Aktivierungsenergie (kcal/Mol)
EA	= Elektronenaffinität
HOMO	= Höchstes besetztes Molekülorbital
I _{abs}	= Absorbierter Quantenstrom
IP	= Ionisierungspotential
K	= Konkurrenzkonstante
Kp	= Kochpunkt
k	= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k ^{Brutto}	= Brutto-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k ^{part}	= Partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
LUMO	= Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	= Multiplett
O ₂ (¹ Δ _g)	= Sauerstoffmolekül im 1. Anregungszustand
O ₂ (¹ Σ ⁺ _g)	= Sauerstoffmolekül im 2. Anregungszustand
O ₂ (³ Σ ⁻ _g)	= Sauerstoffmolekül im Triplett-Grundzustand
PPG	= Polypropylenglykol
p-RB	= Polymer gebundenes Rose Bengal
RB	= Rose Bengal
Red.	= Reduktion
s	= Singulett
Schmp.	= Schmelzpunkt
Sens	= Sensibilisator
TME	= Tetramethylethylen (2.3-Dimethyl-buten-2)
T	= absolute Temperatur
ÜZ	= Übergangszustand
v	= Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit (ml/min)
v ^o	= Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit für DMF

α'	= Volumenfaktor
α	= Maximale O_2 -Übertragungsfähigkeit
β	= Akzeptorhalbwertskonzentration (Mol/l)
τ	= Lebensdauer (sec)
E_T	= empirischer Parameter der Solvenspolarität
ϵ	= Dielektrizitätskonstante
μ	= Dipolmoment
$\mu^\ddagger$	= Dipolmoment des Übergangszustandes
r	= Radius



(Das mit etwa 1-2 % Divinylbenzol vernetzte Polystyrol ist mit einer Chlormethylengruppe funktionalisiert, die im Peripolymerisat die Möglichkeit bietet, entweder mit der Phenoxy- oder mit der Carboxylat-Gruppe des RB eine nukleophile Substitution einzugehen)

I. Einleitung und Problemstellung.

Photosensibilisierte O_2 -Übertragungsreaktionen auf organische Akzeptoren nach der allgemeinen Gleichung



lassen sich in zwei Hauptreaktionstypen unterteilen (Lit. 1). Reaktionen vom Typ I erfolgen in Lösung nach einem durch primäre Dehydrierung des Akzeptors A eingeleiteten, gemischt mono- und biradikalischen Mechanismus. Bei diesem, der thermischen Autoxidation analogen Oxidationsprozeß fungiert das Sauerstoffmolekül im Triplett-Grundzustand (Lit. 2 - 5). In dieser Arbeit steht der Reaktionstyp I nicht weiter zur Diskussion.

Bei den Typ II - photosensibilisierten Oxygenierungsreaktionen tritt als reaktives Zwischenprodukt Singulett-Sauerstoff auf, dessen Existenz schon 1930 Kautsky (Lit. 6) postulierte; doch seine Hypothese stieß bei namhaften Forschern auf Ablehnung. Erst die erfolgreiche Darstellung von Singulett-Sauerstoff durch Einsatz thermochemischer Methoden und durch Anwendung der Mikrowellenentladung verhalf 1964 seinem Vorschlag zu uneingeschränkter Anerkennung.

Der Anstieg an Teilübersichten (Lit. 7) in den letzten fünfzehn Jahren dokumentiert das steigende Interesse, das Singulett-Sauerstoff auf synthetischem und mechanistischem Gebiet beansprucht.

I.1. Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff.

In Abb.1 ist das Energieniveau-Schema des Sauerstoffmoleküls in seinem Triplett-Grundzustand dargestellt (Lit. 8).

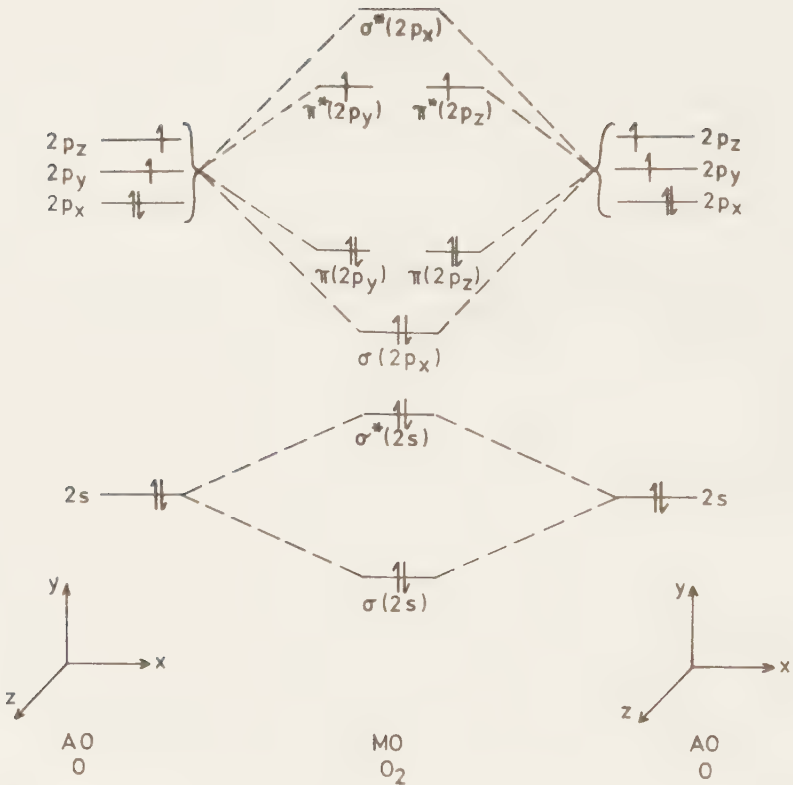
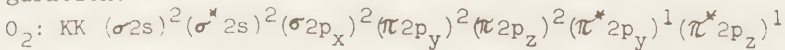


Abb.1. Einfache Linearkombination der Sauerstoff - Atomorbitale zu den O_2 - Molekülorbitalen; Elektronenkonfiguration von Sauerstoff im Grundzustand.

Die Besetzung der Molekülorbitale mit den Valenzelektronen der beiden Sauerstoffatome ergibt folgende Elektronenkonfiguration:



Zwei Valenzelektronen besetzen nach der Hund'schen Regel die beiden entarteten π^* -Molekülorbitale einzeln mit parallelem Spin. Diese Besetzung verleiht dem Molekül Paramagnetismus und biradikalischen Charakter.

Für das elektronisch angeregte Sauerstoffmolekül kommen zwei elektronische Konfigurationen in Betracht, wie Tab. 1 zeigt. Der erste Anregungszustand des Sauerstoffmoleküls enthält beide Elektronen gepaart in einem der beiden π^* -Molekülorbitale. Diese Verletzung der Hund'schen Regel ist mit einer Energieaufnahme von 22.6 kcal/mol verbunden. Eine Spinumkehr eines Elektrons im halbbesetzten π^* -Molekülorbital des $O_2(^3\Sigma_g^-)$ erfordert einen Energiebetrag von 37.7 kcal/mol.

O_2 -Molekül	Relative Energie (kcal/mol)	Lebensdauer (sec)	
		Gasphase	Lösung
$O_2(^1\Sigma_g^+)$	37.7	7 - 12	10^{-11}
$O_2(^1\Delta_g)$	22.6	2700	10^{-6} - 10^{-3} (a)
$O_2(^3\Sigma_g^-)$	0.0	∞	∞

Tab.1 Energieärmste Elektronenkonfigurationen des O_2 -Moleküls

(a) Die Lebensdauer ist stark lösungsmittelabhängig.

(zu Tab.1: Lit. 9 - 11)

In Lösung wird die Lebensdauer für beide elektronischen Anregungszustände durch Stoßdesaktivierung stark herabgesetzt. Dies trifft in besonderem Maße für $O_2(^1\Sigma_g^+)$ zu, da hier der Übergang $O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$ unter Erhaltung der Spinmultiplizität mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt.

Hingegen stellt der Übergang $O_2(^1\Delta_g) \longrightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$ einen spinverbotenen Prozeß dar. (Lit. 12).

Als aktive oxygenierende Spezies kommt daher ausschließlich Sauerstoff in seinem ersten Anregungszustand in Betracht, obwohl $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in der Gasphase und durch Photosensibilisierung mit Sensibilisatoren, deren Triplettenergie größer als 37.7 kcal/mol ist, erzeugt werden kann (Lit. 13 - 15).

I.2. Darstellung von Singulett-Sauerstoff.

Zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff im Laboratorium bieten sich physikalische und thermochemische Methoden an.

Wegen des geringen Absorptionsvermögens des Sauerstoffmoleküls läßt sich eine direkte Aktivierung nur in untergeordnetem Maße durchführen. Evans (Lit. 16) glückte die direkte Anregung des Sauerstoffmoleküls durch Einsatz eines Helium-Neon-Lasers, dessen Emission bei 633.8 nm mit einer der Absorptionsbanden des molekularen Sauerstoffs zusammenfällt.

Die Photolyse des Ozons (Lit. 17) als weitere Singulett-Sauerstoff-Quelle hat wenig Bedeutung, da Ozon als reaktives Agens zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen Anlaß gibt.

Eine für präparative Maßstäbe geeignete Darstellung von $O_2(^1\Delta_g)$ bietet die elektrodenlose Gasentladung von O_2 (Lit. 18), von CO_2 (Lit. 19), von N_2O und NO (Lit. 20) in einem Mikrowellenhohlraumresonator.

Die synthetisch wichtigste Darstellungsmethode von Singulett-Sauerstoff ist jene durch intermolekulare Energieübertragung von einem elektronisch angeregten Donor-Molekül auf $O_2(^3\Sigma_g^-)$.

Als Sensibilisatoren werden Farbstoffe wie Bengalrosa, Erythrosin, Eosin (Xanthenfarbstoffe), Methylenblau, Thymin (Thiazinfarbstoffe), Chlorophyll und eine Reihe von Porphyrinen eingesetzt.

Die Entwicklung von Sensibilisatoren auf polymerer Grundlage ist in vollem Gange. Die Pionierarbeiten von Blossy, Neckers, Thayer und Schaap (Lit. 21) seien hier hervorgehoben. Auf die Vorteile der heterogen sensibilisierten Oxygierungsreaktionen wird in Kapitel II.1. Bezug genommen.

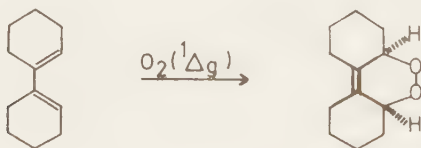
Die Darstellung von Singulett-Sauerstoff auf thermochemischen Wege erfolgt durch Umsetzung von Hypochlorit-Ionen mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium (Lit. 22), durch Spaltung eines 1:1 - Adduktes von Ozon mit Triethylphosphit bzw. mit Triphenylphosphit (Lit. 23), durch Zersetzung von Anthracenperoxid-Derivaten (Lit. 24) und durch Zerfall primärer und sekundärer Peroxyradikale (Lit. 25). Auch die Zersetzung einiger anorganischer Peroxide, wie z.B. des Kaliumperchromats (Lit. 26), wird als Darstellungsmethode für $O_2(^1\Delta_g)$ empfohlen.

I.3. Nachweis, Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Singulett-Sauerstoff.

ESR-Spektroskopie (Lit. 27), Emissionsspektroskopie (Lit. 28), Photoionisation (Lit. 29) und kalorimetrische Messungen (Lit. 30) geben in der Gasphase Aufschluß über die Existenz von $O_2(^1\Delta_g)$. In Lösung erfolgt die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit vielen Akzeptoren auf spezifische Weise und in charakteristischer Produktverteilung. Dies gestattet, Singulett-Sauerstoff in Lösung nachzuweisen.

Das Reaktionsverhalten von Singulett-Sauerstoff wird vor allem durch seinen stark elektrophilen Charakter geprägt.

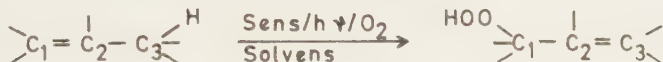
Als Akzeptoren bieten sich konjugierte s-cis-Diene und cyclische Diene sowie aromatische und heteroaromatische Kohlenwasserstoffe an. Gegenüber diesen Verbindungen erweist sich Singulett-Sauerstoff als starkes Dienophil. Die Addition erfolgt in 1.4-Stellung unter Bildung der 1.4-Endoperoxide. Zahlreiche experimentelle Befunde sowie theoretische Orbitalsymmetrie-Überlegungen deuten auf eine synchrone Reaktion (Lit. 31). Dieser Mechanismus ähnelt demjenigen der Diels-Alder-Reaktion, in dem auch hier ein aromatischer Übergangszustand durchlaufen werden soll. Im Einklang damit führt die sensibilisierte Photooxygenierung des in cisoider Konformation vorliegenden 1.1'-Bicyclohexenyls ausschließlich zum cis-Peroxid (Lit. 32).



Auch die im wesentlichen zwischen 0 und 1 kcal/mol liegenden Aktivierungsenergien der 1.4-Cycloaddition sprechen für einen symmetrieerlaubten Synchronprozeß (Lit. 33).

Als weitere Reaktionspartner für $O_2(^1\Delta_g)$ bieten sich Monoolefine mit allylständigen Wasserstoffatomen an. Diese 1943 von Schenck (Lit. 34) entdeckte photosensibilisierte Oxygenierung einfacher Olefine führt zur Bildung von Allylhydroperoxiden.

Bei der nach folgendem Schema verlaufenden Hydroperoxidierung



findet eine obligatorische Verschiebung der Doppelbindung in die Allylstellung bezüglich des Eduktes und eine Abstraktion des allylständigen Wasserstoffatoms statt.

Dieser Typ der Hydroperoxidierung ist eng verwandt mit der En-Reaktion, die vor etwa 35 Jahren von Alder (Lit. 35) als Reaktionsprinzip erkannt und systematisch untersucht wurde. Zahlreiche experimentelle Befunde legen eine Synchronreaktion nahe, in deren Verlauf ein cyclischer, sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen wird. Die Übertragung dieser Vorstellung auf die Addition von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ an Verbindungen mit isolierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen scheint sehr attraktiv; das umfangreiche experimentelle Material spricht dafür.



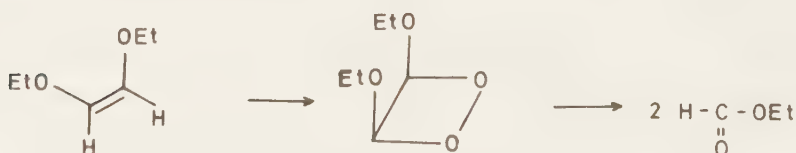
Bis vor wenigen Jahren war die mechanistische Interpretation der En-Reaktion unangefochten. Neue experimentelle Beobachtungen stellen den Einstufenmechanismus in Frage.

Fenical, Kearns und Radlick (Lit. 36) postulierten bei der Reaktion von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ mit Inden eine Dioxetan-Zwischenstufe. Dieser Vorschlag erwies sich als unhaltbar, da Dioxetane zu Carbonylverbindungen zerfallen und nicht zu Allylhydroperoxiden umlagern (Lit. 37).

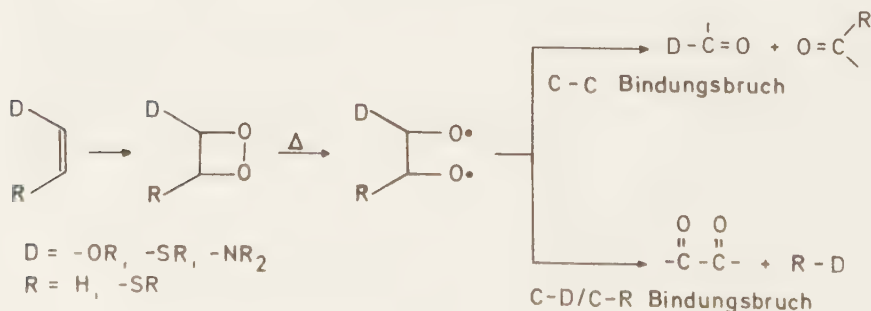
Nach Isolierung sogenannter Abfangprodukte durch Azidionen schlossen die drei Autoren den konzertierten En-Mechanismus als Weg zu den Allylhydroperoxiden vollkommen aus (Lit. 38).

Sie nahmen den alten mechanistischen Vorschlag von Sharp (Lit. 39) und Kopecky (Lit. 40) wieder auf und formulierten als Zwischenstufe ein Pereperoxid, das durch nukleophile Reagentien abgefangen werden kann. Eine ausführlichere Diskussion findet sich im Teil II. dieser Arbeit.

Der Anwendungsbereich von Reaktionen mit $O_2(^1\Delta_g)$ wurde auf elektronenreiche Olefine erweitert, die durch 1.2-Cycloaddition relativ instabile 1.2-Dioxetane liefern. Als Akzeptoren für $O_2(^1\Delta_g)$ wurden Enamine (Lit. 41), N-heterocyclische Verbindungen (Lit. 42), Betaine (Lit. 43), Vinylether (Lit. 44), Benzo[b]furane (Lit. 45) und Vinylthioether (Lit. 46) eingesetzt. Die stereospezifische cis-Cycloaddition wurde mit cis- und trans-1.2-Diethoxyethylenen nachgewiesen.



Die bei tiefen Temperaturen relativ stabilen 1.2-Dioxetane zerfallen bei Raumtemperatur unter Spaltung der C-C-Bindung (Lit. 44, 45) und/oder der C-Heteroatom-Bindung (Lit. 46, 47).



Olefine, die keinen allylständigen Wasserstoff für die En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ zur Verfügung stellen können, bilden ebenfalls 1.2-Dioxetane. Dies trifft für die tetraalkyl-substituierten Olefine 2.2'-Bisadamantyliden (Lit. 48) und 7.7'-Bisnorbornyliden (Lit. 49) zu. Da sich bei diesen Molekülen nur Brückenkopf-C-Atome in Nachbarstellung zur C=C-Doppelbindung befinden, ist eine allylische Doppelbindungsverschiebung nach der Bredt-Regel verboten, die Bildung von Allylhydroperoxiden ausgeschlossen.

Da die Dioxetan-Bildung der beiden Olefine von einer Epoxid-Bildung begleitet wird, wurde als Zwischenstufe ein Perepoxid postuliert (Lit. 48 b). Vermutlich kann sich das Perepoxid entweder in das 1.2-Dioxetan umwandeln oder auf eine noch nicht geklärte Weise zum Epoxid reagieren. Die Solvensabhängigkeit des Verhältnisses der 1.2-Dioxetan- zur Epoxid-Bildung spricht gegen diese Hypothese (Lit. 49).

Geeignete Reaktionszentren für Singulett-Sauerstoff bieten Amine und Sulfide mit ihren freien Elektronenpaaren sowie Alkoholate mit ihrem negativen Ladungszentrum (Lit. 7 c, 50). Auf eine ausführliche Diskussion des Reaktionsverhaltens sei hier verzichtet.

I.4. Problemstellung.

Für die vorliegende Arbeit ergab sich folgende Problemstellung:

- a) Läßt sich ein Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeit der En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ feststellen?

Über den Einfluß des Solvens auf photosensibilisierte Oxygenierungsreaktionen ist relativ wenig bekannt. Gollnick (Lit. 51) untersuchte die Abhängigkeit der sensibilisierten Sauerstoff-Übertragung auf Citronellol vom Solvens. Der β -Wert (siehe unten) betrug in Methanol 0.16 M, in 1-Butanol 0.12 M und in wäßrig-methanolischer Lösung (3:1) 0.06 M. Young, Wehrly und Martin (Lit. 52) stellten ebenfalls nur einen geringen Einfluß des Lösungsmittels auf den β -Wert der sensibilisierten Oxygenierung des 2-Methyl-Penten-2 fest. Der β -Wert belief sich in CS_2 auf 0.022 M und in Methanol auf 0.16 M.

Die Interpretation des Solvenseinflusses auf die En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ war sehr schwierig, da keine Unterscheidung zwischen dem Lösungsmiteleinfluß auf die spontane Desaktivierung (k_8) des $O_2(^1\Delta_g)$ und auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante des produktbildenden Schrittes (k_9) getroffen werden konnte. Nur der β -Wert, der Quotient k_8/k_9 ist experimentell zugänglich. Es war also bisher nicht möglich zu entscheiden, ob das Lösungsmittel auf k_8 und/oder k_9 Einfluß nimmt.

Unsere Aufgabe bestand zunächst darin, die β -Werte für die Reaktion einiger offenkettiger und cyclischer Monoolefine mit $O_2(^1\Delta_g)$ in Lösungsmitteln, in denen die Desaktivierungskonstante des Singulett-Sauerstoffs bekannt ist, zu bestimmen und die absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu berechnen.

Als Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren setzten wir ein: cis-Hepten-2, 2-Methyl-buten-2, 2.3-Dimethyl-buten-2 (TME), Cyclohexen, Methylcyclohexen-1, 1.2-Dimethylcyclohexen-1, Cyclopenten, Methylcyclopenten-1 und 1.2-Dimethylcyclopenten-1.

Als Standardsubstrat diente 2.5-Dimethyl-furan, (DMF).

Für die Auswahl der Lösungsmittel waren zwei Kriterien entscheidend:

1. Sie sollen sich über einen breiten Polaritätsbereich erstrecken.
2. Die Desaktivierungskonstante des Singulett-Sauerstoffs soll einige Zehnerpotenzen überstreichen.

Die Bildung des Singulett-Sauerstoffs erfolgte durch Sensibilisierung. Als Sensibilisatoren verwendeten wir freies und polymer gebundenes Rose Bengal. Zusätzlich untersuchten wir das Verhalten des polymeren Sensibilisators in den verschiedenen Lösungsmitteln.

- b) Wie bereits in I.3. angedeutet, steht dem einstufigen Verlauf der Addition von $O_2(^1\Delta_g)$ an Olefine mit allylständigen Wasserstoffatomen ein zweistufiger Mechanismus mit Ausbildung einer Perepoxid-Zwischenstufe gegenüber. Das umfangreiche experimentelle Material spricht zwar für einen konzertierten Verlauf, kann aber einen Zweistufenmechanismus nicht ausschließen. Die beiden Reaktionswege sollten in ihrer Geschwindigkeit unterschiedlich auf die Lösungsmittelpolarität ansprechen. Welche Möglichkeiten bieten also kinetische Versuche, zwischen den mechanistischen Alternativen zu unterscheiden?

Im Rahmen der Untersuchungen über den Lösungsmiteleinfluß auf die En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ stellten sich folgende Fragen:

Ist Produktbildung und Produktverteilung eine Funktion des Solvens?

Kann durch das Lösungsmittel ein neuer Reaktionsweg, z.B. die 1.2-Cycloaddition eröffnet werden?

Läßt sich ein Akzeptor, dessen Reaktivität gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ gering ist, in einen guten Akzeptor umwandeln, wenn die Reaktion in Lösungsmitteln durchgeführt wird, in denen k_8 relativ klein ist?

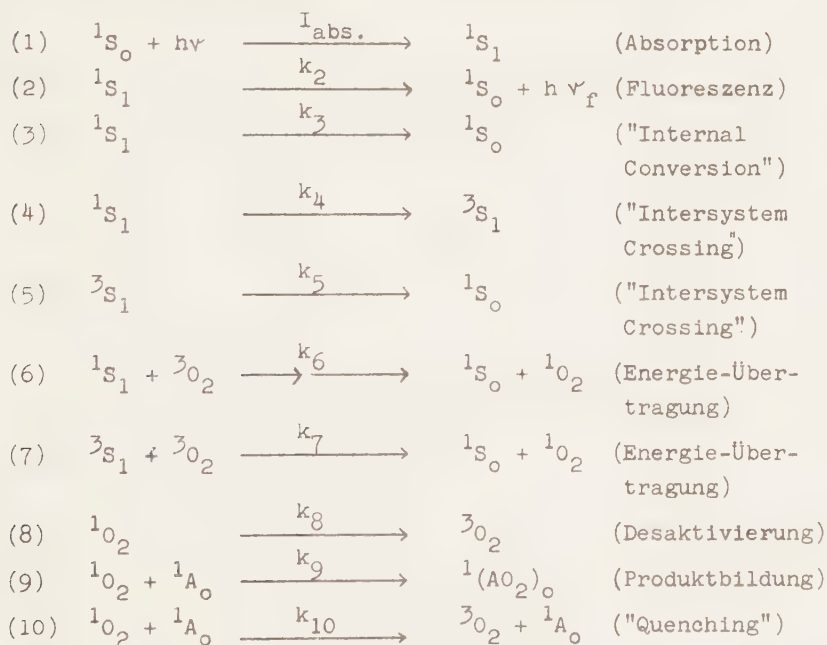
- c) Die En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff stellt eine gut untersuchte Reaktion dar. Hier sollen Faktoren, die auf die Reaktivität Einfluß nehmen, zusammenfassend gesichtet und im Rahmen des von Fukui entwickelten Grenzorbital-Modells untersucht werden.
- d) Im letzten Kapitel werden wir neben der Photooxidation über photochemisches und thermisches Verhalten von 1.4-Dithiinen berichten.

II. Theoretischer Teil.

II.1. Die Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration B und die Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von $O_2(^1\Delta_g)$ mit einigen einfachen di-, tri- und tetraalkylierten offenkettigen und cyclischen Monoolefinen in Lösung.

II.1.1. Allgemeines kinetisches Schema der photosensibilisierten Oxygenierungsreaktion.

Nach Gollnick (Lit. 7c) liegen folgende Teilschritte der photosensibilisierten Sauerstoff-Übertragung vor:



Es bedeuten:

- 1S_0 : Sensibilisatormolekül im Singulett-Grundzustand
 1S_1 : Sensibilisatormolekül im ersten angeregten Singulett-Zustand
 3S_1 : Sensibilisatormolekül im ersten angeregten Triplett-Zustand
 1A_0 : Singulett-Grundzustand von A (A = Akzeptor)
 $^1(AO_2)_0$: Singulett-Grundzustand von AO_2 (AO_2 = Peroxid)
 3O_2 : Sauerstoffmolekül im Triplett-Grundzustand
 1O_2 : Sauerstoffmolekül im ersten angeregten Singulett-Zustand ($O_2(^1\Delta_g)$)

Für die nach diesem Schema verlaufende sensibilisierte Sauerstoff-Übertragung ist die zeitliche Änderung der Konzentration des Akzeptors A bzw. des Peroxids AO_2 gegeben durch den Ausdruck:

$$(11) \quad - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[O_2]}{dt} = + \frac{d[AO_2]}{dt} = \omega' \cdot I_{\text{abs}} \phi_{AO_2}$$

ω' = Volumenfaktor (l^{-1})

I_{abs} = absorbierte Mole Quanten pro Zeiteinheit

ϕ_{AO_2} = Quantenausbeute der Peroxidbildung

$$(12) \quad \phi_{AO_2} = \frac{[^3O_2]}{k_2 + k_3 + k_4 + k_6[^3O_2]} \left[k_6 + \frac{k_4 \cdot k_7}{k_5 + k_7[^3O_2]} \right] \times \frac{k_9[A]}{k_8 + k_9[A] + k_{10}[A]}$$

oder

$$(13) \quad \phi_{AO_2} = \phi_{1O_2} \times \frac{k_9[A]}{k_8 + (k_9 + k_{10})[A]}$$

Für die zeitliche Änderung der Konzentration des Akzeptors A bzw. des Peroxids AO_2 ergibt sich:

$$(14) \quad - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[O_2]}{dt} = + \frac{d[AO_2]}{dt} = \alpha' \cdot I_{abs} \cdot \phi_{1O_2} \times \frac{k_9[A]}{k_8 + (k_9 + k_{10})[A]}$$

Die Effizienz der Bildung von Singulett-Sauerstoff ist gegeben durch den Ausdruck:

$$(15) \quad \alpha = \alpha' \cdot I_{abs} \cdot \phi_{1O_2}$$

Damit folgt aus Gl. (14) unter Einbeziehung von Gl. (15):

$$(16) \quad - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[O_2]}{dt} = + \frac{d[AO_2]}{dt} = v = \alpha \times \frac{k_9[A]}{k_8 + (k_9 + k_{10})[A]}$$

Gl. (16) gibt die unter "steady-state"-Bedingungen abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung wieder.

Unter der Voraussetzung, daß der Akzeptor A die angeregten Singulett- sowie Triplett-Sensibilisatormoleküle nicht desaktiviert, läßt sich Gl. (16) in zwei Anteile aufgliedern: Der Anteil α ist unabhängig von der Art und der Konzentration des Akzeptors. Der α -Wert wird lediglich durch apparative Dimensionen, durch die Intensität des verwendeten Strah-

lers, durch die Konstitution des Sensibilisators, durch Temperatur, Lösungsmittel und O_2 -Partialdruck bestimmt. Der α -Wert stellt die maximale Übertragungsfähigkeit des Sensibilisators bei gegebener Apparatur in Abhängigkeit von der Lichtintensität, von der Temperatur, vom Solvens und vom O_2 -Partialdruck dar.

Um die maximale Übertragungsfähigkeit zu bestimmen, setzten wir 2.5-Dimethyl-furan als Singulett-Sauerstoff-Akzeptor ein. Die Konzentration dieses Akzeptors nimmt keinen Einfluß auf die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit v (Reaktion 0. Ordnung), solange die Konzentration von A $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ist:

$$(17) \quad v_0 = \alpha \quad \text{da } B \ll A.$$

Die Effizienz der Bildung des Produkts AO_2 ist durch den Quotienten

$$(18) \quad \frac{k_9[A]}{k_8 + (k_9 + k_{10})[A]}$$

gegeben.

Findet keine Desaktivierung des Singulett-Sauerstoffs mit dem Akzeptor A statt, so vereinfacht sich oben stehender Ausdruck zu:

$$(19) \quad \frac{k_9[A]}{k_8 + k_9[A]} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[A]}{B + [A]}$$

Die Akzeptorhalbwertskonzentration B ist gegeben durch den Quotienten k_8/k_9 . B ist eine durch die Art des Akzeptors bestimmte Größe.

Damit ergeben sich folgende Aufgaben:

1. einen für alle vorgesehenen Lösungsmittel geeigneten Sensibilisator zu finden und den Wert α als Funktion des Lösungsmittels zu ermitteln

2. herauszufinden, ob die ausgewählten Akzeptoren Singulett-Sauerstoff nach Schritt (10) der Reaktionssequenz von Seite 13 löschen.

II.1.2. Der Sensibilisator.

Die kinetische Analyse aller Teilschritte ist bisher nur für gelöste Xanthenfarbstoffe durchgeführt worden (Lit. 2, 50). Der Anwendungsbereich der Sensibilisatoren unterliegt mehreren Einschränkungen:

- a) Der Sensibilisator muß in der Reaktionslösung löslich sein. (Nur polare Lösungsmittel fanden deshalb Verwendung).
- b) Lange Belichtungszeiten führten häufig zum Ausbleichen des Farbstoffes.
- c) Neben der Energie-Übertragung zur Erzeugung von $O_2(^1\Delta_g)$ können Sensibilisatoren je nach ihrer Struktur durch Wasserstoff-Übertragung mit dem Akzeptor in Wechselwirkung treten oder mit O_2 zu Peroxiden oder Hydroperoxiden reagieren.
- d) Die Abtrennung des Farbstoffes bei der Aufarbeitung der Photolyselösung kann erhebliche Schwierigkeiten mit sich bringen.

Diese Nachteile lassen sich bei Einsatz polymer gebundener Sensibilisatoren weitgehend ausschließen.

- a) Photooxygenierungen lassen sich in Lösungsmitteln durchführen, in denen die freien Farbstoffe unlöslich sind und daher für eine effiziente $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung nicht zur Verfügung stehen.
- b) Polymer gebundene Sensibilisatoren sind gegenüber Ausbleichprozessen wesentlich resistenter;
- c) sie lassen sich durch Filtration leicht entfernen;
- d) sie können mehrmals eingesetzt werden ohne einen nachweisbaren Verlust an Effizienz.

II.1.3. Ergebnisse und Diskussion.

Das von der Firma Hydron Laboratories, Inc., bezogene, polymer gebundene Rose Bengal (p-RB, 200 - 400 mesh, $38 - 75 \mu$) wurde zunächst mit reichlichen Mengen von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität behandelt, um sicher zu gehen, daß kein freies Rose Bengal auf dem polymeren Grundkörper haftet. Als weitere Vorsichtsmaßnahme extrahierten wir p-RB in einer Extraktionsapparatur mehrere Tage mit Methylenchlorid, Methanol und anschließend mit 50 %igem wäßrigen Methanol. Absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Lösungsmittel nach dem Extraktionsprozeß zeigten, daß kein Rose Bengal in Lösung gegangen war. Diese Versuche bestätigten, daß der Sensibilisator kovalent mit dem polymeren Grundkörper verbunden und nicht in die feste Matrix eingelagert ist.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit von der Menge des p-RB erfolgten in der im experimentellen Teil (S. 157) beschriebenen Belichtungs- und Meßapparatur. Als Singulett-Sauerstoff-Akzeptor wählten wir TME. Die Versuche führten wir in den für unsere späteren Untersuchungen geplanten Lösungsmitteln durch.

Die Abb. 2 und 3 geben die mit unterschiedlichen Mengen an heterogenem Sensibilisator und dem Akzeptor TME in O_2 -gesättigten Acetonitril und Benzol bei $13^\circ C$ gemessenen O_2 -Aufnahmekurven wieder.

Steigende Mengen an p-RB haben eine Zunahme der O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit zur Folge. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht einen Grenzwert, der trotz weiterer Zugabe des polymeren Sensibilisators zur Reaktionslösung nicht überschritten werden kann. Die optimale Konzentration für p-RB liegt bei 2.0 g/150 ml Solvens und ist unabhängig vom Lösungsmittel. Der Grenzwert der O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit wird durch die Intensität der Lampe bestimmt.

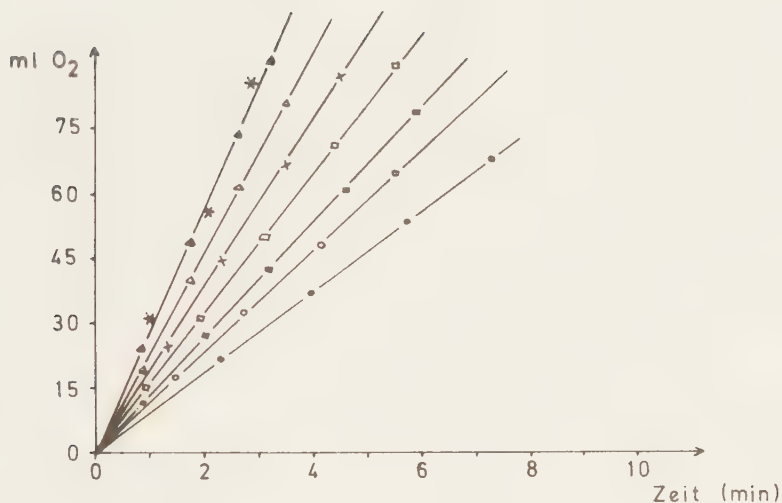


Abb. 2 Photooxygenierung des 2,3-Dimethylbuten-2 (0.1 Mol/l) in O_2 -gesättigtem Benzol mit verschiedenen Mengen p-Rose Bengal.

(●●●) 0.5 g; (○○○) 0.75 g; (■■■) 1.0 g; (□□□) 1.25 g;
(xxx) 1.5 g; (△△△) 1.75 g; (▲▲▲) 2.0 g; (***) 2.25 g

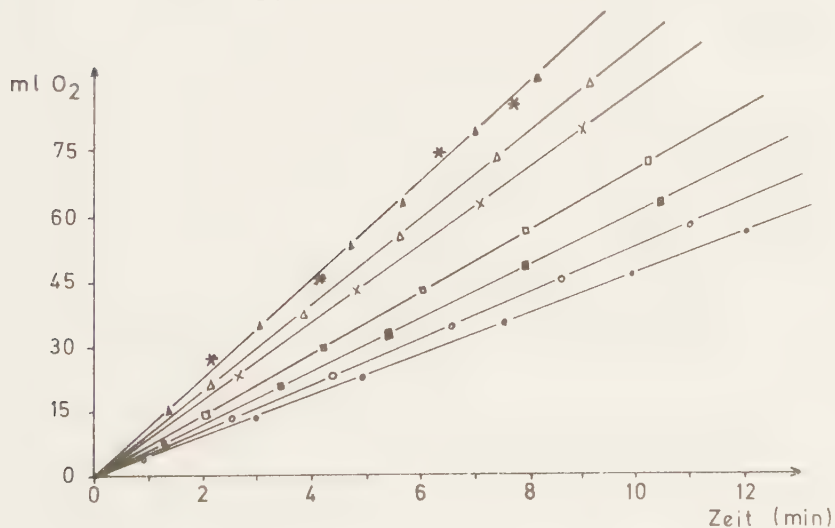


Abb. 3 Photooxygenierung des 2,3-Dimethylbuten-2 (0.1 Mol/l) in O_2 -gesättigtem Acetonitril mit verschiedenen Mengen p-Rose Bengal.

(●●●) 0.5 g; (○○○) 0.75 g; (■■■) 1.0 g; (□□□) 1.25 g;
(xxx) 1.5 g; (△△△) 1.75 g; (▲▲▲) 2.0 g; (***) 2.25 g

Unter den Bedingungen, daß

- a) die O_2 -Konzentration in der Lösung während des Versuchs konstant bleibt,
- b) keine Temperaturschwankungen auftreten und
- c) Akzeptoren eingesetzt werden, deren Konzentrationen $[A] \gg E$ (Reaktion 0. Ordnung) während der Reaktion bis zu ca. 90 %iger O_2 -Aufnahme sind,

bestimmen wir die maximale Übertragungsfähigkeit des p-RB $v_0 = \alpha$ in Abhängigkeit vom Solvens.

Tab.2 enthält die α -Werte für DMF und TME für verschiedene Lösungsmittel.

Lösungsmittel	DMF (ml/min)	TME (ml/min)	Lösungsmittel	DMF (ml/min)	TME (ml/min)
C_6H_6	29.10	28.20	C_5H_5N	15.00	13.90
CCl_4	26.80	26.00	CH_3CN	14.62	13.62
$CHCl_3$	24.90	23.40	$(CH_3)_2CO/H_2O$ (3:1)	14.35	12.20
CH_2Cl_2	19.50	17.90	CH_3OH	14.10	10.30
CS_2	19.24	17.50	CH_3OH/H_2O (3:1)	6.60	5.90
$(CH_3)_2CO$	17.30	16.16			

Tab.2. Durch p-RB photosensibilisierte O_2 -Übertragung auf DMF und TME in verschiedenen O_2 -gesättigten Lösungsmitteln bei $13^\circ C$.

Akzeptorkonzentration $[A]_0$ in beiden Fällen: 0.015 Mol optimale Konzentration an p-RB: 2.0 g/150 ml Lösungsmenge.

Zwiebelschalenapparatur; HPK 125 W; Bombensauerstoff;

Temperatur: $13 \pm 0.1^\circ C$; v_0 : korr. auf $0^\circ C/760$ Torr.

Die in Tab. 2 angegebenen α -Werte stellen Mittelwerte aus 5 Messungen dar. Häufig durchgeführte Kontrollversuche ergaben, daß die Intensität des verwendeten Strahlers über eine lange Brenndauer hinweg konstant blieb, d.h. die α -Werte sind von der Brenndauer des verwendeten Strahlers unabhängig.

Die α_{TME} -Werte sind stets etwas kleiner als die α_{DMF} -Werte. Dies rührt daher, daß die eingesetzte Anfangskonzentration von TME ca. nur ein- bis dreimal so groß ist wie β_{TME} , so daß Voraussetzung c) (S. 20) nicht mehr streng gilt.

Die Effizienz der $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Bildung α steigert sich beim Übergang von wäßrigem Methanol zu Benzol auf fast das fünffache. Diese erhebliche Steigerung der O_2 -Übertragungsfähigkeit beruht vermutlich in erster Linie auf dem unterschiedlichen Quellvermögen des polymeren Trägers in den verschiedenen Solventien.*

—

Staudinger und Mitarbeiter (Lit. 53) studierten das Quellverhalten des Copolymerisats Styrol-Divinylbenzol in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und vom Solvatationsvermögen des Lösungsmittels.

Die Ergebnisse seien hier kurz zusammengefaßt:

Ein Copolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol quillt in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark auf. Die Quellung erfolgt bis zu einem Grenzwert, der durch das Gleichgewicht der freien Mischungsenthalpie und der freien Enthalpie der Elastizität bestimmt wird. Während das unbegrenzt quellbare Polystyrol aus Fadenmolekülen aufgebaut ist, entsteht das begrenzt quellbare, unlösliche Polystyrol bei der Polymerisation von Styrol in Gegenwart geringer Mengen Divinylbenzol, wie es im p-RB vorliegt. Durch Divinylbenzol werden die Fadenmoleküle des Polystyrols zu dreidimensionalen Makromolekülen vernetzt. Eine zu starke Verknüpfung der Polystyrolketten führt zur Abnahme der Quellfähigkeit des Polymerisats.

Durch Bestimmung der Löslichkeit der Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln konnte Staudinger zeigen, daß sich die Lösungsmittel nach ihren solvatisierenden Eigenschaften in drei Gruppen einteilen lassen: Solventien, die die aromatischen und die aliphatischen Gruppen des Polystyrols gut solvatisieren, wie z.B. Benzol oder Chloroform, erhöhen auch den Quellungsgrad des unlöslichen Polymeren. Die zweite Gruppe von Lösungsmitteln solvatisiert bevorzugt die aromatischen Gruppen, wie z.B. Aceton. Das Quellvermögen in diesen Lösungsmitteln ist reduziert. In Lösungsmitteln, deren Solvatationsvermögen sich nur auf die aliphatischen Reste beschränkt, wird das geringste Quellvermögen beobachtet.

Um diesen Zusammenhang aufzuklären, wurden Quellmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 3 zusammengefaßt sind.

Lösungsmittel	Dichte (g/cm ³)	Gewichtszunahme durch Solvata- tion in g	Volumen des zu- rückgehaltenen Solvens in cm ³
C ₆ H ₆	0.8786 ²⁰	3.83	4.36
CCl ₄	1.5940 ²⁰	6.55	4.11
CHCl ₃	1.4832 ²⁰	5.85	3.94
CH ₂ Cl ₂	1.3266 ²⁰	5.10	3.84
CS ₂	1.2632 ²⁰	4.62	3.66
(CH ₃) ₂ CO	0.7899 ²⁰	2.70	3.42
C ₅ H ₅ N	0.9819 ²⁰	3.90	4.00
CH ₃ CN	0.7857 ²⁰	1.55	2.00
CH ₃ OH	0.7914 ²⁰	1.43	1.80

Tab. 3. Quellvermögen des p-RB in verschiedenen Lösungsmitteln.

Das Quellvermögen gibt an, wieviele cm³ Solvens bei maximaler Quellung von 1 g vernetztem Polymer aufgenommen werden.

Obwohl die Quellmessungen mit einem relativ großen Fehler behaftet sind, geht beim Vergleich der Tab. 2 und 3 doch hervor, daß eine Erhöhung des Quellfaktors eine Zunahme der maximalen O_2 -Übertragungsfähigkeit des Sensibilisators bedingt.*

Dies ist sicher auf eine erhöhte Lichtabsorption als Folge der Oberflächenvergrößerung des Sensibilisators zurückzuführen.* *

p-RB läßt sich mehrmals einsetzen, ohne daß eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxygenierung des DMF eintrat. Eine Verminderung der Effizienz der O_2 -Übertragung stellten wir erst nach etwa 20 - 25 Belichtungen fest. Läßt man jedoch den polymeren Sensibilisator nach Beendigung der O_2 -Aufnahme in der Hydroperoxid-haltigen Lösung längere Zeit liegen oder wäscht man bei der Wiedergewinnung nicht gründlich mit wäßrig-methanolischer Lösung nach, so beobachtet man sehr bald Ausbleicheffekte. Das dunkelrote Perlpolymerisat färbt sich hellrot bis gelblich-weiß. Wir vermuten, daß

*

Wir beobachteten zusätzlich eine starke Abhängigkeit der Quellungsdauer von den Solvatationseigenschaften der Lösungsmittel. Im Falle des Benzols oder des Tetrachlorkohlenstoffs stellten wir fest, daß der Endzustand der Quellung rasch erreicht war. Die kleinen polymeren Kügelchen sind leicht beweglich, flockig und erfüllen die Reaktionslösung. Bei Methanol hingegen beansprucht die Quellung einen längeren Zeitraum. Das Perlpolymerisat bleibt am Boden des Reaktionsgefäßes liegen und fühlt sich hart und körnig an, wenn man es zwischen den Fingern zu zerreiben versucht. Der Einfluß der Quellungsdauer auf die O_2 -Übertragungsfähigkeit des Sensibilisators ist jedoch vernachlässigbar. Die starke Turbulenz in der Photolyselösung gestattet eine enge Berührung zwischen dem polymeren Träger und dem Solvens, was eine starke Verkürzung der Quellungsdauer bewirkt.

* *

Daraus können sich ökonomische Konsequenzen ableiten: Eine bessere Ausnutzung der Lichtenergie führt zur Senkung der Energiekosten und zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute der Peroxid-Bildung. Die verkürzte Bestrahlungsdauer (in Benzol) wirkt sich günstig auf die Gewinnung photolabiler Produkte aus. So können Sekundärreaktionen, die von längerer Lichteinwirkung herrühren, unterdrückt werden.

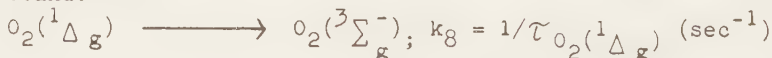
die Zerstörung des Sensibilisators nur in untergeordnetem Maße auf einer photochemischen Reaktion beruht. Wahrscheinlich treten in der Photolyselösung vorhandene Hydroperoxide mit dem Sensibilisator in Wechselwirkung.

Diese langsame Zerstörung des Sensibilisators zwang uns zur Durchführung von Kontrollversuchen. Stellten wir fest, daß der α -Wert der beiden Standardsubstrate (DMF und TME) nicht erreicht wurde, so erneuerten wir den Sensibilisator.

II.1.4. Ausschluß der Löschung von Singulett-Sauerstoff durch einfache Monoolefine.

Für die Desaktivierung des mit der Effizienz α gebildeten $O_2(^1\Delta_g)$ kommen drei miteinander konkurrierende Prozesse in Betracht:

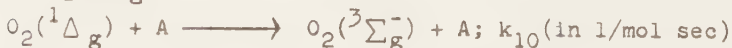
- (8) die spontane Desaktivierung des $O_2(^1\Delta_g)$ zum Grundzustand.



- (9) die Reaktion mit einem Olefin zum Hydroperoxid.



- (10) und in einigen besonderen Fällen die Stoßdesaktivierung mit einem olefinischen Akzeptor unter Rückkehr des $O_2(^1\Delta_g)$ zu $O_2(^3\Sigma_g^-)$.



Gegenüber Singulett-Sauerstoff steigt die Reaktivität alkylsubstituierter Olefine in der Reihenfolge:

dialkylsubstituiert < trialkylsubstituiert < tetraalkylsubstituiert

an.

Dies führte man bisher darauf zurück, daß die in dieser Reihe zunehmende Elektronendichte der C=C-Doppelbindung ein Ansteigen des k_9 -Wertes in derselben Reihenfolge bewirkt.

Es stellt sich die Frage, ob nicht mit Reaktion (9) der Desaktivierungsprozeß (10) konkurriert.*

Mit DMF und TME spielt die Löschreaktion (10) gewiß keine Rolle; die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_9(\text{DMF})$ beträgt ein Zehntel der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten (Lit.54).

Eine gemeinsame photosensibilisierte Oxygenierung von DMF (= A) mit weniger reaktiven Olefinen (= B) führt zu folgender kinetischer Gleichung:

$$(20) \quad v = \alpha \frac{k_9^A [A] + k_9^B [B]}{k_9^A [A] + k_9^B [B] + k_{10}^B [B] + k_8}$$

Es wird hier angenommen, daß die weniger reaktiven Olefine B $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ zu $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ zu löschen vermögen.

Für den Akzeptor A (z.B. DMF) alleine gilt:

$$(21) \quad v = \alpha \frac{k_9^A [A]}{k_9^A [A] + k_8}$$

und ferner für $[A] \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ergibt sich:

$$(17) \quad v^0 = \alpha (k_9^A [A] \gg k_8)$$

*

Terminationsreaktion (9) und Löschreaktion (10) stehen in Konkurrenz bei der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Amine (Lit.50, 55) und β -Carotin (Lit. 56)

und damit

$$(22) \quad \frac{v^0}{v} = 1 + \frac{k_{10}^B [B]}{k_9^A [A] + k_9^B [B]}$$

und mit $k_9^A [A] \gg k_9^B [B]$

$$(23) \quad \frac{v^0}{v} = 1 + \frac{k_{10}^B [B]}{k_9^A [A]}$$

Sollte also bei weniger reaktiven Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren die Löschreaktion (10) eine Rolle spielen, so müßte bei gemeinsamen Umsatz von A und B v^0/v linear mit steigender Konzentration des schlechteren Akzeptors B zunehmen. Ist jedoch $k_9^B [B] \gg k_{10}^B [B]$ und damit $(k_9^A [A] + k_9^B [B]) \gg (k_3 + k_{10}^B [B])$, so muß in Gegenwart beider Akzeptoren $v^0/v = 1$ (unabhängig von [B]) sein.

Als sehr reaktive Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren A wählten wir DMF und TME. Als Vertreter weniger reaktiver Olefin-Komponenten B setzten wir 2-Methyl-buten-2, cis-Hepten-2 und Cyclohexen ein. Wir steigerten das Konzentrationsverhältnis $[B] : [A]$ (für B = 2-Methyl-buten-2 bzw. cis-Hepten-2) von 1:1 bis 10:1. Für B = Cyclohexen setzten wir ein Verhältnis 50:1 ein, d.h. wir verwendeten es praktisch als Lösungsmittel (75 ml Solvens, 75 ml Cyclohexen).

Wir stellten fest, daß die Geschwindigkeit der O_2 -Übertragung auf DMF und TME trotz Erhöhung der Konzentration der weniger reaktiven Komponente B nicht vermindert wurde. v^0/v blieb stets gleich 1.

Die verminderte Reaktivität di- und trialkylierter Doppelbindungen gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ liegt also in der geschwächten Nukleo-

philie begründet (in der Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9) und nicht etwa darin, daß ein Teil der Singulett-Sauerstoff-Moleküle beim Zusammenstoß mit dem Olefin zum Triplett-Grundzustand desaktiviert werden.

Unsere Befunde stehen im Einklang mit den Versuchsergebnissen von Gollnick und Schade (Lit. 54).

Die Ergebnisse zeigen, daß einfache Monoolefine in Lösung entweder überhaupt nicht als Singulett-Sauerstoff-Löcher (gemäß Gl.10) auftreten oder aber Singulett-Sauerstoff nur mit einer Effizienz löschen, die gleich oder kleiner ist als die Desaktivierung durch Solvensmoleküle ($k_{10}^B [B] \leq k_8$).

Unsere Ergebnisse stimmen auch mit jenen kürzlich von Hollinden und Timmons (Lit. 57) erhaltenen überein. In der Gasphase verläuft die Stoßdesaktivierung des $O_2(^1\Delta_g)$ durch DMF und TME verglichen mit der Peroxid-Bildung vernachlässigbar langsam.

Damit vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$(21) \quad v = \alpha \frac{k_9 [A]}{k_9 [A] + k_8} = \alpha \frac{[A]}{[A] + \beta} \quad \text{oder}$$

$$(24) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha [A]}$$

mit $\beta = k_8/k_9$ für alle von uns untersuchten olefinischen Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren.

II.1.5. Zur Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9 .

Trägt man $1/v$ gegen $1/[A]$ auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate man den Wert $1/\alpha$ und aus deren Steigung man den Wert β/α ermitteln kann.

Die Bestimmung des α -Wertes erfolgt unabhängig mit DMF.

$$(17) \quad v^0 = \alpha$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (24) ein, so erhält man:

$$(25) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v^0} + \frac{1}{v^0} \frac{\beta}{[A]} \quad \text{oder}$$

$$(26) \quad \frac{v^0}{v} = 1 + \frac{\beta}{[A]}$$

Trägt man nun v^0/v gegen $1/[A]$ auf, so läßt sich der β -Wert des Substrats A direkt aus der Steigung erhalten.

Da

$$(27) \quad \beta = \frac{k_8}{k_9} = \frac{1}{\tau_{10_2} \cdot k_9}$$

läßt sich die absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_9 berechnen, wenn man die Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ in den verschiedenen Lösungsmitteln kennt.

Tab. 4 gibt die von Kearns und Mitarbeitern (Lit. 58) experimentell ermittelten τ_{10_2} -Werte (in μsec) wieder.

Lösungsmittel	τ_{10_2} (μ sec)	Lösungsmittel	τ_{10_2} (μ sec)
H ₂ O	2.0	CH ₃ CN	30.0
H ₂ O/CH ₃ OH (1:1)	3.5	C ₅ H ₅ N	33.0
CH ₃ OH	7.0	D ₂ O/CD ₃ OD (1:1)	35.0
C ₂ H ₅ OH	12.0	CHCl ₃	60.0
C ₆ H ₁₂	17.0	CS ₂	200.0
C ₆ H ₆	24.0	CCl ₃	300.0
(CH ₃) ₂ CO	26.0	CCl ₄	700.0
(CH ₃) ₂ CO-d ₆	26.0	CF ₃ Cl (Freon 11)	1000.0

Tab. 4. Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff in Lösung bei Raumtemperatur.

Wie Tab. 4 zeigt, ist die Lebensdauer von O₂(¹ Δ_g) beachtlich vom Lösungsmittel abhängig. Versuche, τ (10_2) mit Lösungsmiteileigenschaften wie Polarität, Viskosität, Polarisierbarkeit, Ionisierungspotential oder Lösungsvermögen für Sauerstoff in Beziehung zu setzen, verliefen erfolglos (Lit. 58).*

*
Eine drastische Verkürzung der Lebensdauer beobachtet man in Lösungsmitteln, die Hydroxylgruppen enthalten. Kearns und Mitarbeiter (Lit. 58) schrieben dies der wirksamen Übertragung elektronischer Anregungsenergie auf die Schwingungsenergie-Niveaus der OH-Gruppe zu. Die Deuterierung von Lösungsmitteln sollte deshalb eine relativ große Veränderung der Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff bewirken, jedoch auf die Geschwindigkeitskonstante des produktbildenden Schrittes keinen Einfluß nehmen. Eine beträchtliche Verminderung des β -Wertes durch Austausch des an den Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs durch Deuterium in alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen wäre die Folge. Diese erst vor kurzem eingeführte Methode wird als Test für die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff an Oxygenierungsreaktionen empfohlen (Lit. 58).

II.1.6. Zur experimentellen Ermittlung von δ .

II.1.6.1. Synthesen der Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren.

2-Methyl-buten-2, cis-Hepten-2, Cyclohexen und Cyclopenten wurden gekauft.

Bei der Darstellung des TME gingen wir von 2.3-Dimethyl-butandiol-2.3 aus, das mit Orthoameisensäureethylester zu 2-Ethoxy-4.4.5.5-tetramethyl-1.3-dioxolan bei 130°C umgesetzt wurde. Die säurekatalysierte Zersetzung des Dioxolans ergab neben CO_2 und Ethanol in 67 %iger Ausbeute TME.

Methylcyclopenten-1, Methylcyclohexen-1, 1.2-Dimethylcyclopenten-1 und 1.2-Dimethylcyclohexen-1 wurden durch Umsetzung von Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclopentanon bzw. 2-Methylcyclohexanon mit Methylmagnesiumjodid, Hydrolyse und anschließender saurer Dehydratisierung gewonnen. Die Ausbeuten betrugen im Schnitt 70 %.

II.1.6.2. Reaktionskinetische Messungen.

Die reaktionskinetischen Messungen wurden mit der im experimentellen Teil dieser Arbeit (S. 157) beschriebenen Belichtungs-, Meß- und Registrierapparatur durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W der Fa. Philips. Als Sensibilisator setzten wir die optimale Konzentration an p-RB oder freies Rose Bengal ein. Die Temperaturkonstanz betrug $13 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

0.015 Mol der durch Destillation an der Drehbandkolonne gereinigten Akzeptoren wurden mit 150 ml ebenfalls gereinigtem Lösungsmittel und der optimalen Konzentration an p-RB versetzt. Die Menge Lösungsmittel wurde so bemessen, daß die Lampe im Lampenschacht von der Reaktionslösung überdeckt war, um so eine maximale Ausnutzung der Lichtintensität zu gewährleisten.

Während der Oxygenierungsreaktion verarmt die Lösung an Sauerstoff. Die verbrauchte Gasmenge wird über eine Kolbendosierpumpe aus dem Vorratsgasbehälter nachgeliefert. Mittels eines verstellbaren Exzenters kann das von der Kolbendosierpumpe geförderte Volumen Sauerstoff der Geschwindigkeit der Oxygenierung angepaßt werden. Die Geschwindigkeit der O_2 -Übertragung auf einen Akzeptor bestimmen wir indirekt durch Messung der Sauerstoffnachlösung als Funktion der Zeit.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, verläuft die Sauerstoffaufnahme kurvenförmig. Dieser treppenförmige Kurvenverlauf stellt einen Beweis für ausreichende Sauerstoffnachlösung im Reaktionsmedium dar.

II.1.7. Ergebnisse.

II.1.7.1. Auswertung der Sauerstoffaufnahmekurven.

Die Abb. 4 und 5 geben die mit p-RB und den Akzeptoren Cyclohexen, Cyclopenten, Methylcyclopenten-1 und 1.2-Dimethylcyclopenten-1 in O_2 -gesättigtem Benzol bei $13 \pm 0.5^\circ C$ gemessenen Sauerstoffaufnahmekurven wieder.

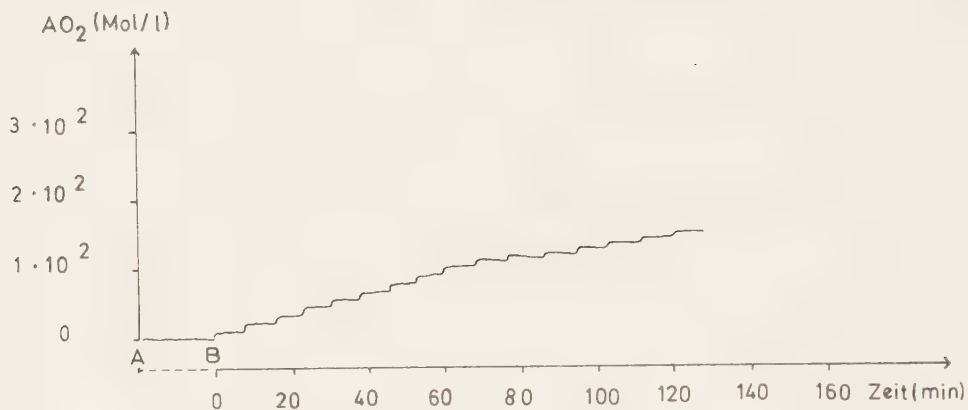


Abb.4 Sauerstoffaufnahmekurve (O_2 -Aufnahme als $f(t)$) der photosensibilisierten Oxygenierung von Cyclohexen in Benzol bei 13°C .

0.015 Mol Cyclohexen

optimale Konzentration an p-RB

150 ml Benzol (O_2 -gesättigt)

Solidex-Zwiebelschalenapparatur, HPK - 125 W (Philips)

Bombensauerstoff

Temperatur $13 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 725 Torr

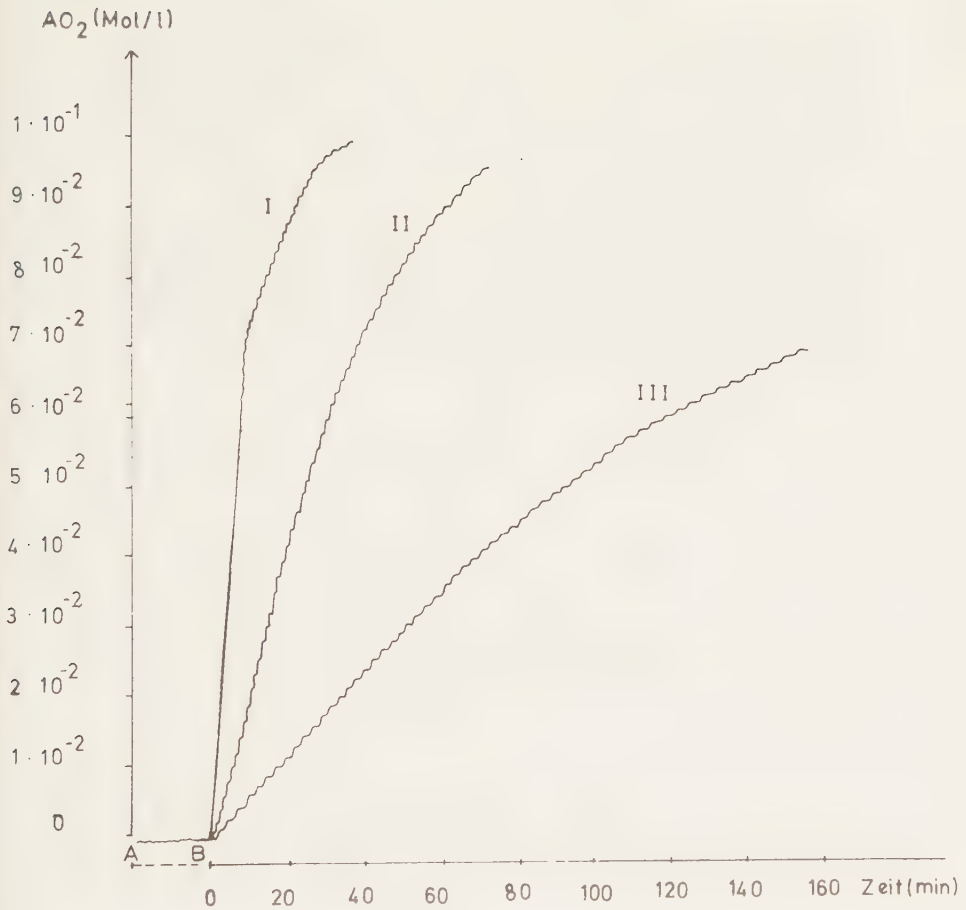


Abb. 5 Sauerstoffaufnahmekurven (O_2 -Aufnahme als $f(t)$) der photosensibilisierten Oxygenierung von
I 1,2-Dimethylcyclopenten-1
II 1-Methylcyclopenten-1
III Cyclopenten
in Benzol bei $13^\circ C$
0.015 Mol der angegebenen Akzeptoren
optimale Konzentration an p-RB
150 ml Benzol (O_2 -gesättigt)
Solidex-Zwiebelschalenapparat, HPK-125 W (Philips)
Bombensauerstoff
Temperatur $13 \pm 0.5^\circ C$, 725 Torr

Nach gründlicher Begasung mit Sauerstoff und Thermostatisierung der Reaktionslösung wird in Punkt A die Meß- und Registrierapparatur auf den Meßvorgang eingestellt. Bis zum Erreichen des Zeitpunktes B wird kein Schreiber Ausschlag festgestellt. Diese Konstanz besagt, daß die Apparatur gasdicht nach außen abgeschlossen ist und die Sauerstoffsättigungskonzentration sowie Thermostatisierung erreicht sind. In Punkt B wird die außerhalb der Apparatur eingebrannte Lampe in den Lampenschacht eingeführt und die Sauerstoffaufnahme als Funktion der Zeit registriert.

Bei sehr reaktiven Akzeptoren, wie z.B. 1.2-Dimethyl-cyclopenten-1, setzten wir die Oxygenierungsreaktion so lange fort, bis ein Umsatz von etwa 95 % erreicht war. Bei weniger reaktiven Akzeptoren brachen wir die Reaktion ab, nachdem sich etwa 60 bis 70 % Photooxygenierungsprodukt gebildet hatten. Bei längeren Belichtungszeiten treten oft unerwünschte Sekundärreaktionen auf, die die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit verfälschen könnten. Im Falle des Cyclohexens wurde nur die anfängliche O_2 -Übertragungsgeschwindigkeit registriert.

Aus den Konzentrations-Zeit-Diagrammen (Abb. 5) ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Höchstwert zu Reaktionsbeginn besitzt und in der Folge kontinuierlich abnimmt. Für 1.2-Dimethylcyclopenten-1 stellt die Sauerstoffaufnahmekurve zu Beginn eine Gerade dar. Erst wenn die Olefin-Konzentration auf etwa 0.011 Mol bzw. 0.07 Mol/l (zu Beginn betrug sie 0.015 Mol bzw. 0.1 Mol/l) abgesunken ist, tritt eine Abweichung von der Geraden auf.

Die Auswertung der kinetischen Meßergebnisse gründet sich auf die differentielle Methode, die auf van't Hoff zurückgeht (Lit. 59).

Die Geschwindigkeitsgleichung der photosensibilisierten Oxygenierung lautet:

$$(21) \quad v = - \frac{d[A]}{dt} = \alpha \frac{[A]}{[A] + \beta}$$

Für die aufeinanderfolgenden Konzentrationsintervalle ΔA läßt sich die Geschwindigkeit $d[A] / dt$ durch $\Delta[A] / \Delta t$ ausdrücken. Ersetzt man die Augenblickskonzentration $[A]$ durch die Konzentration $[\bar{A}]$ in der Mitte des Intervalls ΔA , so geht Gl. (21) in die näherungsweise gültige Form:

$$(28) \quad v = - \frac{\Delta A}{\Delta t} = \alpha \frac{[\bar{A}]}{[\bar{A}] + \beta}$$

über.

Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt durch Messung der Steigungen zu verschiedenen Zeiten, also bei verschiedenen Akzeptorkonzentrationen. Letztere werden anhand der O_2 -Aufnahmekurven unter der Voraussetzung ermittelt, daß pro aufgenommenes Mol O_2 ein Mol A umgesetzt wird (vgl. Abb. 5).

Trägt man nun den Quotienten v^0/v gegen den reziproken Wert der zur Momentangeschwindigkeit v gehörigen Akzeptorkonzentration auf, so erhält man mittels Ausgleichsrechnung eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt 1 und der Steigung β .

Bei der Auswertung der sensibilisierten Photooxygenierung reaktiver Akzeptoren belegten wir die Meßdaten mit höchstem Gewicht, die wir bei Ablauf der Reaktion zu etwa 75 % erhielten. Den letzten Meßpunkten schenken wir weniger Aufmerksamkeit.

Für die Berechnung der Geraden bestimmten wir im Schnitt 15 Wertepaare. In allen Fällen bewegten sich die Korrelationsfaktoren r zwischen 0.96 und 0.99. Mit 15 Wertepaaren, also 13 "Freiheitsgraden", und den Korrelationsfaktoren r zwischen 0.96 und 0.99 waren die Chancen, daß der lineare Zusammenhang zufällig erhalten wurde, kleiner als 0.1 %. Der Ordinatenabschnitt 1 wurde in den meisten Fällen erreicht. Nur bei Cyclopenten und cis-Hepten-2 mußten wir beträchtliche Abweichungen feststellen. Hier lagen die Ordinatenabschnittpunkte zwischen - 10 bis + 10. Die Auswirkungen auf den β -Wert sind jedoch sehr gering.

Für Cyclohexen wurde folgende Vereinfachung getroffen:
Für sehr geringe Umsätze gilt:

$$[A]_t \simeq [A]_0$$

Damit folgt:

$$(29) \quad \frac{v^0}{v} = \frac{\beta}{[A]_0}$$

Der β -Wert läßt sich aus der Anfangsgeschwindigkeit berechnen.

II.1.7.2. Gaschromatographische Analyse zur Produktbildung und zur Produktverteilung.

Die gaschromatographische Analyse erfolgte über eine 50 m Polypropylenglykol-Glaskapillarsäule mit Hilfe eines Geräts vom Typ Varian 1445 (mit Flammen-Ionisations-Detektor, FID).

Nach Abtrennen des p-RB und Einengen der Photolyselösung am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur wurden die Hydroperoxide in wäßrig-methanolischer Lösung mit Natriumsulfit zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Die Reduktionslösung wurde nach Etherextraktion und Entfernung des Lösungsmittels der gaschromatographischen Analyse unterworfen.

Sowohl die Produkte, die bei der durch freies Rose Bengal sensibilisierten O_2 -Übertragung in Methanol auf alle in dieser Arbeit eingesetzten Olefine entstehen, als auch deren Produktanteile sind genau bekannt. So führt z.B. die sensibilisierte Photooxygenierung des Methylcyclopenten-1 in Methanol nach Reduktion der Belichtungslösung zu den Alkoholen I bis III, deren Anteile am Produktgemisch 4 %, 43 % bzw. 53 % betragen (Lit. 60).

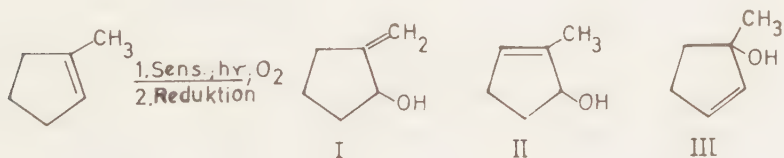


Abb. 6 gibt das Chromatogramm des bei der sensibilisierten Photooxygenierung des Methylcyclopenten-1 mit anschließender Reduktion entstehenden Produktgemisches wieder. Im Chromatogramm erscheinen drei Peaks, die den oben stehenden Belichtungsprodukten zuzuordnen sind.

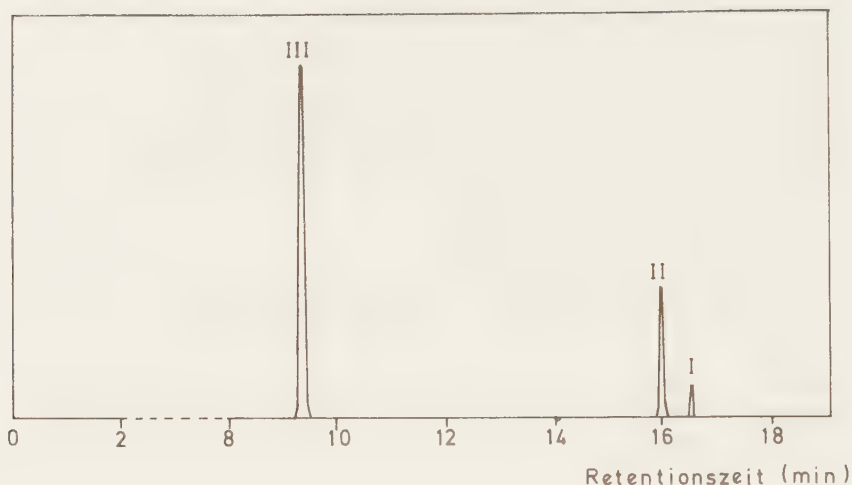


Abb. 6 Gaschromatogramm der Alkohole der photosensibilisierten Oxygenierung des 1-Methylcyclopenten-1 nach Reduktion.

Die Flächen der einzelnen Peaks berechneten wir nach der Näherungsmethode Höhe mal Retentionszeit*. Die Summe der Flächen der drei Peaks setzten wir 100 % und errechneten daraus die prozentualen Anteile der Alkohole am Produktgemisch.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Anteile mit den in der Literatur angegebenen Anteilen zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung. Anhand der Produktanteile ordneten wir die Peaks der Struktur der isomeren drei Alkohole zu.

Auch bei der heterogen sensibilisierten Photooxygenierung des Methylcyclopenten-1 in sämtlichen hier verwendeten Lösungsmitteln traten im Gaschromatogramm drei Signale auf. Die Retentionszeiten der drei Peaks stimmen mit denen der Peaks überein, die wir aus dem Produktgemisch der durch freies Rose Bengal sensibilisierten Photooxygenierung erhielten.

* Gesamtretentionszeit = Totzeit + Retentionszeit (Kaiser, IV/1, S. 117)

Durch gemeinsames Einspritzen der beiden Produktgemische aus der Photooxygenierung mit freiem Rose Bengal in Methanol und mit p-RB in den verschiedenen Solventien ließ sich die Identität der Produktpeaks beweisen.

Die prozentualen Anteile der Verbindungen am Produktgemisch sind in den Tab. 5 - 13 mit aufgeführt.

Für alle in dieser Arbeit verwendeten Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren läßt sich feststellen:

- a) Die in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten homogen und heterogen sensibilisierten Photooxygenierungen ergeben identische Produkte.
- b) Es bilden sich keine weiteren Produkte.
- c) Die prozentualen Anteile der Alkohole am Produktgemisch sind innerhalb der Fehlergrenzen für alle hier durchgeführten Versuche gleich.

II.1.8. Zur Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sensibilisierten Photo-oxygenierung des TME.

II.1.8.1. Formalkinetik der Konkurrenzversuche.

Wegen des sehr schnellen Verlaufes der sensibilisierten Photo-oxygenierungsreaktion des TME konnten wir die Ermittlung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht nach der in Kap. II.1.5. vorgestellten Methode durchführen. Wir bestimmten daher relative Reaktivitäten nach der Konkurrenz-methode.

Zur Erzielung sehr hoher Genauigkeit kombinierten wir TME mit 2-Methyl-buten-2; der Reaktivitätsunterschied beider Olefine gegenüber Singulett-Sauerstoff erwies sich für unsere Konkurrenzversuche als sehr günstig.

Beide Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren konkurrieren um die reaktive Spezies.

(A = TME; B = 2-Methyl-buten-2)



$$(30a) \quad -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[AO_2]}{dt} = \alpha \frac{k_9^A [A]}{k_9^A [A] + k_9^B [B] + k_8}$$

$$(30b) \quad -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[BO_2]}{dt} = \alpha \frac{k_9^B [B]}{k_9^A [A] + k_9^B [B] + k_8}$$

$$(31) \quad \frac{-d[A]}{-d[B]} = \frac{+d[AO_2]}{+d[BO_2]} = \frac{\phi_{AO_2}}{\phi_{BO_2}} =$$

$$\frac{\frac{k_9^A [A]}{k_9^A [A] + k_9^B [B] + k_8}}{\frac{k_9^B [B]}{k_9^A [A] + k_9^B [B] + k_8}} = \frac{k_9^A [A]}{k_9^B [B]}$$

Der Übergang zu den endlichen Differenzen ist erlaubt.

Da sich die Konzentrationen von A und B im Lauf der Reaktion ändern, gilt für das Verhältnis der konkurrierenden Ausgangsstoffe:

$$(32) \quad \frac{k_9^A}{k_9^B} = \frac{\log ([A]_t / [A]_0)}{\log ([B]_t / [B]_0)}$$

$[A]_t, [B]_t$: Konzentrationen von A und B zu einem beliebigen Zeitpunkt t.

$[A]_0, [B]_0$: Anfangskonzentrationen von A und B)

II.1.8.2. Experimentelle Bemerkungen und Auswertung der Konkurrenzversuche.

Vorversuche zeigten, daß die bei den vorhergehenden Versuchen benutzte Belichtungsapparatur wegen der hohen Lichtintensität und der dadurch bedingten hohen Raum-Zeit-Ausbeuten bei dieser Versuchsreihe nicht eingesetzt werden konnte. Der sehr schnelle Verlauf der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf beide Konkurrenzpartner gestattete nur eine geringe Zahl von Meßwerten. Um in vernünftigen Zeitabständen eine Reihe von Meßdaten zu erhalten, mußten wir für eine Abschwächung der Lichtintensität sorgen. Dies geschah durch Ausnutzung des Abstandsgesetzes: die Bestrahlungsstärke einer Fläche nimmt umgekehrt mit dem Quadrat ihrer Entfernung von der Strahlungsquelle ab.

Versuchsaufbau und Belichtungsapparatur für die Durchführung dieser Versuchsreihe sind im experimentellen Teil dieser Arbeit (S. 170) ausführlich beschrieben.

Die Bestimmung des Quotienten k_9^A / k_9^B gründet sich auf die sinkenden Konzentrationen der konkurrierenden Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren TME und 2-Methyl-buten-2.

Die Summe der Konzentrationen der beiden Olefine belief sich auf 0.1 Mol/l. Vorversuche ergaben, daß eine sehr gute gaschromatographische Erfassung der im Lauf der Reaktion verschwindenden Akzeptor-Konzentrationen bei folgenden Olefin-Verhältnissen gegeben war:

TME : 2-Methyl-buten-2 = 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 und 1:6.

Als Standardkomponente wählten wir das photostabile Methylcyclohexan, dessen Konzentration 0.1 Mol/l betrug.

Wir lösten abgewogene Mengen der beiden Olefine und des internen Standards in den verschiedenen Lösungsmitteln und füllten die Lösung in das mit der optimalen Konzentration an p-RB beschickte Photolysegefäß ein. Die Lösung wurde unter O_2 belichtet und die Reaktion unter O_2 -Verbrauch verfolgt. Zu bestimmten Zeiten entnahmen wir Proben und unterwarfen sie der gaschromatographischen Analyse.

Die quantitative Bestimmung der Olefin-Konzentrationen erfolgte über eine 3 m Polyethylenglykol-Säule mit 5 % $AgNO_3$ mit Hilfe eines Geräts vom Typ Perkin Elmer GC 116 (mit Wärmeleitfähigkeits-Detektor).

Bei Durchführung der Konkurrenzexperimente in CS_2 konnten wir im Gaschromatogramm keine Trennung der Olefin-Signale vom sehr breiten Lösungsmittelpack erzielen. In diesem Fall erfolgte die quantitative Analyse über eine 6 m Glykolycyanethylen-Säule mit Hilfe des oben angegebenen Geräts. Interner Standard war n-Octan.

Zum Meßwert bestimmten wir wegen der sehr geringen Halbwertsbreite der Peaks die Peakhöhe. Nur bei den in CS_2 ausgeführten sensibilisierten Photooxygenierungen wählten wir als Meßwert der quantitativen gaschromatographischen Analyse die Peakfläche.

Die Höhen bzw. die Flächen der durch die beiden Olefine sowie des Standards im Gaschromatogramm erzeugten Peaks sind den Gewichtsmengen dieser Komponenten proportional.

Zur Erstellung einer Eichkurve nahmen wir Chromatogramme mit synthetischen Mischungen der Olefin-Komponenten mit dem Standard in verschiedenen, genau bekannten Verhältnissen auf. Der Quotient der Peakhöhe bzw. Peakfläche für Standard und Olefin steht in einer linearen Beziehung zum Quotienten der Konzentrationen des Standards und Olefins. Die nun aus dem Chromatogramm der Analysenprobe erhaltenen Verhältnisse der Einzelkomponenten zu der in bekannter Menge zugesetzten Standardsubstanz erlaubt quantitative Aussagen.

Für die Ermittlung der Konkurrenzkonstanten gilt:

$$(33) \quad K = \frac{k_9^A}{k_9^B} = \frac{\log \frac{[A]_t}{[A]_0} \frac{[St]}{[St]}}{\log \frac{[B]_t}{[B]_0} \frac{[St]}{[St]}}$$

(St = Standardkomponente)

Ein linearer Zusammenhang ist in allen Fällen mit über 99 % Wahrscheinlichkeit erfüllt. Abb. 7 zeigt die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete Gerade. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Konkurrenzkonstante K entnehmen. Weitere experimentelle Daten und Diagramme finden sich im experimentellen Teil (S.175 - 187).

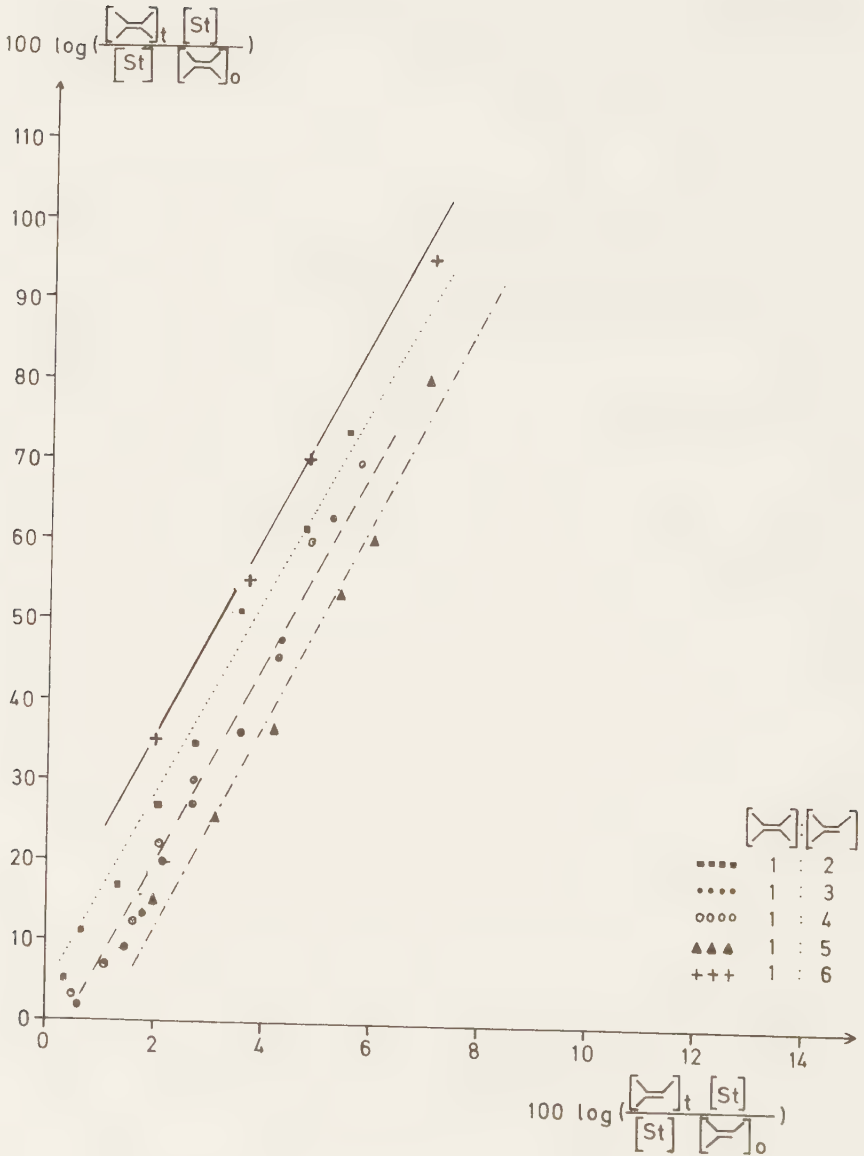


Abb. 7 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Benzol bei 13 °C.
(Sensibilisator: p-RB)

Die Konkurrenzversuche in wäßrigem Methanol bzw. Aceton konnten wegen der geringen Löslichkeit der Olefine in diesen Mischungen nicht durchgeführt werden.

Tab. 5 enthält die Konkurrenzkonstanten K und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf TME und 2-Methyl-buten-2 in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel		c)	d)	
		$K = \frac{k_g^A}{k_g^B}$	k_g^A (A = )	k_g^B (B = )
			(mol/l sec)	(mol/l sec)
CH ₃ OH	a)	11.80	$1.30 \cdot 10^7$	$1.10 \cdot 10^6$
CH ₃ OH	b)	13.30	$3.33 \cdot 10^7$	$2.51 \cdot 10^6$
(CH ₃) ₂ CO	a)	9.75	$8.72 \cdot 10^6$	$8.94 \cdot 10^5$
(CH ₃) ₂ CO	b)	13.70	$2.63 \cdot 10^7$	$1.92 \cdot 10^6$
C ₆ H ₆	a)	12.60	$5.24 \cdot 10^6$	$4.16 \cdot 10^5$
CH ₃ CN	a)	4.77	$3.97 \cdot 10^6$	$8.33 \cdot 10^5$
C ₅ H ₅ N	a)	7.20	$6.35 \cdot 10^6$	$8.82 \cdot 10^5$
CHCl ₃	a)	11.30	$3.13 \cdot 10^6$	$2.77 \cdot 10^5$
CH ₂ Cl ₂	a)	11.51	$1.54 \cdot 10^6$	$1.34 \cdot 10^5$
CS ₂	a)	9.80	$4.46 \cdot 10^5$	$4.55 \cdot 10^4$
CCl ₄	a)	9.40	$2.10 \cdot 10^5$	$2.23 \cdot 10^4$

Tab.5. Konkurrenzkonstanten K und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g der photosensibilisierten Oxygenierung des TME und 2-Methyl-buten-2 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 13°C.

a) Sensibilisator: p-RB.

b) Sensibilisator: Rose Bengal gelöst.

c) Mittelwert

d) Werte der Tab. 7 (S. 48)

II.1.9. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

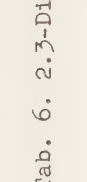
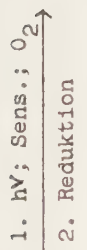
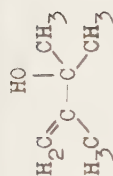
Die Versuchsergebnisse der sensibilisierten O_2 -Übertragung sind für jeden hier eingesetzten Singulett-Sauerstoff-Akzeptor in den folgenden Tab. 6 - 14 eingetragen. Die Reihenfolge der Lösungsmittel entspricht der Zunahme der Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ in ihnen. Die Tabellen enthalten neben der Desaktivierungskonstanten k_8 die experimentell bestimmten β -Werte und die daraus berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9 . Die nur spärlichen Literaturdaten sind mitangegeben. Die letzte Spalte enthält die gaschromatographisch ermittelten Anteile der Photooxygenierungsprodukte am Produktgemisch.

Tab. 6. 2,3-Dimethyl-buten-2:
(TME)

Solvens	τ_{10_2} (sec)	10^{-6} k_8 (sec^{-1})	B (mol/l)	k_9 (l/mol·sec)	Literaturdaten k_9 (l/mol·sec)
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	3.7	27.00	---	---	$1.5 \cdot 10^7$ a)
CH_3OH	7.0	14.30	0.011 (0.004)	$1.30 \cdot 10^7$ ($3.33 \cdot 10^7$)	$4.7 \cdot 10^7$ b) $4.0 \cdot 10^7$ c)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	20.0	5.00	---	---	---
C_6H_6	24.0	4.20	---	---	---
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26.0	3.80	0.008 (0.001)	$5.24 \cdot 10^6$ $8.72 \cdot 10^6$ ($2.63 \cdot 10^7$)	---
CH_3CN	30.0	3.30	0.008	$3.97 \cdot 10^6$	---
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	33.0	3.00	0.005	$6.35 \cdot 10^6$	---
CHCl_3	60.0	1.70	0.005	$3.13 \cdot 10^6$	---
CH_2Cl_2	105.0	0.95	0.006	$1.54 \cdot 10^6$	---
CS_2	200.0	0.50	0.001	$4.46 \cdot 10^5$	---
CCl_4	700.0	0.14	0.007	$2.10 \cdot 10^5$	---

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.
Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

a) berechnet von Lit. 61 b) berechnet von Lit. 62 c) berechnet von Lit. 58 b

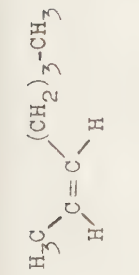
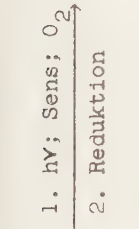
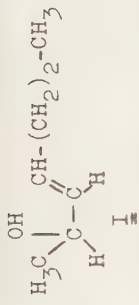
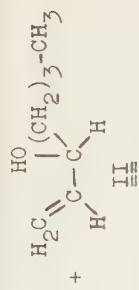




Tab. 7. 2-Methyl-buten-2: 1. hν; Sens.; O₂ 2. Reduktion

Solvens	$\tau_{\text{I O}_2}$ 10 ⁻⁶ (sec)	k ₈ 10 ⁴ (sec ⁻¹)	β	k ₉ (1/mol sec)	Literaturdaten k ₉ (1/mol sec)	Produktverhältnis I II
CH ₃ OH/H ₂ O (3:1)	3.7	27.00	0.107 (0.068)	2.52 10 ⁶ (3.97 10 ⁶)		46 % 54 %
CH ₃ OH	7.0	14.30	0.130 (0.057)	1.10 10 ⁶ (2.51 10 ⁶)	2.5 10 ⁶ a) 2.4 10 ⁶ b)	47 % 53 % 46 % 54 % 46 % 54 % 45 % 55 % 48 % 52 % 46 % 54 % 46 % 55 % 44 % 56 % 45 % 55 % 46 % 54 % 45 % 55 % 44 %
(CH ₃) ₂ CO/H ₂ O (3:1)	20.0	5.00	0.030 (0.022)	1.67 10 ⁶ (2.24 10 ⁶)		
C ₆ H ₆	24.0	4.20	0.100	4.16 10 ⁵		
(CH ₃) ₂ CO	26.0	3.80	0.043 (0.002)	8.94 10 ⁵ (1.92 10 ⁶)		
CH ₃ CN	30.0	3.30	0.040	8.33 10 ⁵		
C ₅ H ₅ N	33.0	3.00	0.030	8.82 10 ⁵		
CHCl ₃	60.0	1.70	0.060	2.77 10 ⁵		
CH ₂ Cl ₂	105.0	0.95	0.071	1.34 10 ⁵		
CS ₂	200.0	0.50	0.011	4.55 10 ⁴		
CCl ₄	700.0	0.14	0.063	2.23 10 ⁴		

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.
 Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.
 a) berechnet von Lit. 62 b) berechnet von Lit. 63

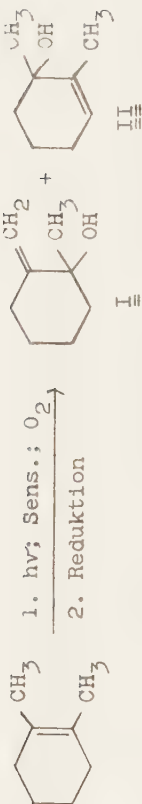


Tab.8. cis-Hepten-2:

Solvens	τ_{10^2}	10^{-6}	k_8	10^4	k_9	10^4	k_9	Literaturdaten	Produktverhältnis
	(sec)	(sec ⁻¹)	(mol/l)	(1/mol sec)	(1/mol sec)	(1/mol sec)	(1/mol sec)	I	II
CH ₃ OH/H ₂ O (3:1)	3.7	27.00	0.108	2.50 10 ⁵	(1.33 10 ⁵)	55 %	45 %		
CH ₃ OH	7.0	14.30	1.083	1.32 10 ⁵	(6.36 10 ⁴)	54 %	46 %		
(CH ₃) ₂ CO/H ₂ O (3:1)	20.0	5.00	0.485	1.03 10 ⁵	(1.10 10 ⁵)	53 %	47 %		
C ₆ H ₆	24.0	4.20	1.551	2.48 10 ⁴		54 %	46 %		
(CH ₃) ₂ CO	26.0	3.80	0.468	8.15 10 ⁴		55 %	45 %		
			(0.687)	(5.60 10 ⁴)		56 %	44 %		
CH ₃ CN	30.0	3.30	0.457	7.30 10 ⁴		53 %	47 %		
C ₅ H ₅ N	33.0	3.00	1.137	2.67 10 ⁴		55 %	45 %		
CHCl ₃	60.0	1.70	0.331	5.04 10 ⁴		56 %	44 %		
CH ₂ Cl ₂	105.0	0.95	0.991	9.61 10 ³		56 %	44 %		
CS ₂	200.0	0.50	1.408	3.55 10 ³		53 %	47 %		
CCl ₄	700.0	0.14	0.507	2.82 10 ³		56 %	44 %		

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.
 Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

Tab. 9. 1.2-Dimethyl-cyclohexen-1:



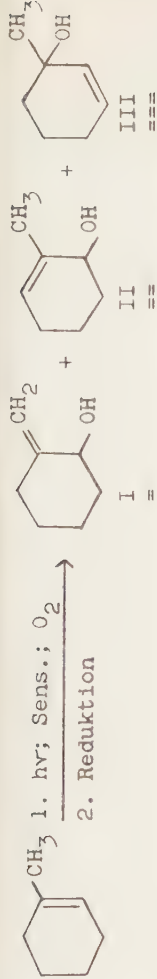
Solvens	τ_{10^2} (sec)	k_8 10^4 (sec^{-1})	k_9 (mol/l) (l/mol sec)	Literaturdaten k_9 (l/mol sec)	Produktverhältnis I II
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	3.7	27.00	0.130 (0.076)	2.08 10^6 (3.55 10^6)	89 % 11 %
CH_3OH	7.0	14.30	0.037 (0.045)	3.86 10^6 (3.16 10^6)	90 % 10 %
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	20.0	5.00	0.033 (0.013)	1.52 10^6 (3.85 10^6)	90 % 10 %
C_6H_6	24.0	4.20	0.042	9.92 10^5	88 % 12 %
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26.0	3.80	0.028 (0.017)	1.37 10^6 (2.26 10^6)	89 % 11 %
CH_3CN	30.0	3.30	0.024	1.37 10^6	88 % 12 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	33.0	3.00	0.017	1.78 10^6	91 % 9 %
CHCl_3	60.0	1.70	0.052	3.19 10^5	90 % 10 %
CH_2Cl_2	105.0	0.95	0.017	5.70 10^5	90 % 10 %
CS_2	200.0	0.50	0.066	7.59 10^4	88 % 12 %
CCl_4	700.0	0.14	0.017	8.40 10^4	89 % 11 %
					88 % 12 %

Sensibilisator: p-PP; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.

Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

a) berechnet von Lit. 58 b) berechnet von Lit. 62

Tab. 10. Methylcyclohexen-1:



Solvens	$\tau_{10^{-6}}$ (sec)	k_g 10^4 (sec^{-1})	β (mol/l)	k_g (1/mol sec)	Literaturdaten k_g (1/mol sec)	Produktverhältnis I II III
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	3.7	27.00	0.854 (1.802)	$3.16 \cdot 10^5$ ($1.50 \cdot 10^5$)		44 % 16 % 40 %
CH_3OH	7.0	14.30	0.355 (1.291)	$4.02 \cdot 10^5$ ($1.11 \cdot 10^5$)	$1.2 \cdot 10^5$ a)	43 % 17 % 40 %
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	20.0	5.00	0.233 (0.311), (1.61 $\cdot 10^5$)	$2.15 \cdot 10^5$		46 % 14 % 40 %
C_6H_6	24.0	4.20	0.443	$9.38 \cdot 10^4$		44 % 13 % 42 %
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26.0	3.80	0.230 (0.334)	$1.65 \cdot 10^5$ ($1.15 \cdot 10^5$)		46 % 14 % 43 %
CH_3CN	30.0	3.30	0.206	$1.62 \cdot 10^5$		43 % 14 % 43 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	33.0	3.00	0.298	$1.04 \cdot 10^5$		46 % 13 % 41 %
CHCl_3	60.0	1.70	0.201	$8.28 \cdot 10^4$		46 % 14 % 40 %
CH_2Cl_2	105.0	0.95	0.226	$4.21 \cdot 10^4$		44 % 13 % 43 %
CS_2	200.0	0.50	0.601	$8.32 \cdot 10^3$		43 % 14 % 43 %
CCl_4	700.0	0.14	0.363	$3.93 \cdot 10^3$		46 % 14 % 40 %
						46 % 12 % 42 %

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.

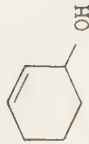
Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

a) berechnet von Lit. 62, 64

Tab. 11. Cyclohexen:



1. hv; Sens.; O_2
2. Reduktion



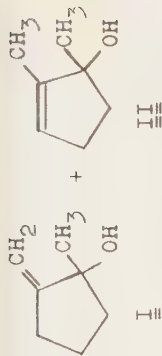
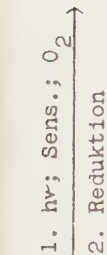
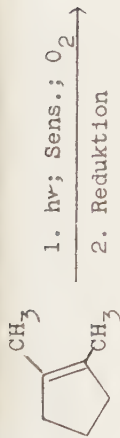
Solvens	τ_{10_2} (sec)	k_8 10^4 (sec^{-1})	β	k_9 (1/mol sec)	Literaturdaten: k_9 (1/mol sec)
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	3.7	27.00	8.550 (24.60)	$3.16 \cdot 10^4$ ($1.10 \cdot 10^4$)	
CH_3OH	7.0	14.30	5.355 (26.90)	$2.67 \cdot 10^4$ ($5.31 \cdot 10^3$)	$5.4 \cdot 10^3$ a)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	20.0	5.00	2.503 (8.897)	$2.00 \cdot 10^4$ ($5.62 \cdot 10^3$)	
C_6H_6	24.0	4.20	11.23	$3.71 \cdot 10^3$	
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26.0	3.80	2.224 (12.17)	$1.73 \cdot 10^4$ ($3.16 \cdot 10^3$)	
CH_3CN	30.0	3.30	3.700	$9.01 \cdot 10^3$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	33.0	3.00	2.676	$1.10 \cdot 10^4$	
CHCl_3	60.0	1.70	2.761	$6.04 \cdot 10^3$	
CH_2Cl_2	105.0	0.95	3.339	$2.85 \cdot 10^3$	
CS_2	200.0	0.50	5.603	$8.92 \cdot 10^2$	
CCl_4	700.0	0.14	6.660	$2.15 \cdot 10^2$	

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.

Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

a) berechnet von Lit. 62

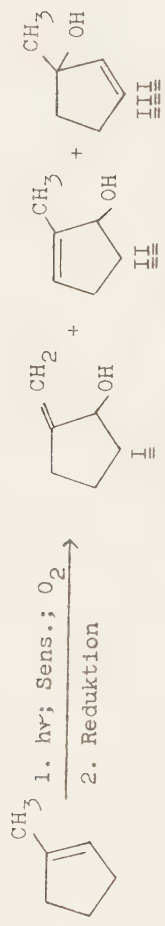
Tab. 12. 1.2-Dimethyl-cyclopenten-1:



Solvens	$\tau_{10_2} 10^{-6}$ (sec)	$k_8 10^4$ (sec ⁻¹)	β (mol/l)	k_9 (l/mol sec)	Literaturdaten k_9 (l/mol sec)	Produktverhältnis I II	
CH ₃ OH/H ₂ O (3:1)	3.7	27.00	0.034 (0.018)	7.94 10 ⁶ (1.50 10 ⁷)		59 %	41 %
CH ₃ OH	7.0	14.30	0.015 (0.011)	9.52 10 ⁶ (1.29 10 ⁷)		58 %	42 %
(CH ₃) ₂ CO/H ₂ O (3:1)	20.0	5.00	0.010 (0.032)	5.00 10 ⁶ (1.55 10 ⁶)		61 %	39 %
C ₆ H ₆	24.0	4.20	0.014	2.98 10 ⁶		60 %	40 %
(CH ₃) ₂ CO	26.0	3.80	0.011 (0.006)	3.50 10 ⁶ (6.41 10 ⁶)		61 %	39 %
CH ₃ CN	30.0	3.30	0.008	4.01 10 ⁶		62 %	38 %
C ₅ H ₅ N	33.0	3.00	0.007	4.33 10 ⁶		61 %	39 %
CHCl ₃	60.0	1.70	0.016	1.04 10 ⁶		62 %	38 %
CH ₂ Cl ₂	105.0	0.95	0.013	7.33 10 ⁵		61 %	39 %
CS ₂	200.0	0.50	0.017	2.94 10 ⁵		60 %	40 %
CCl ₄	700.0	0.14	0.008	1.78 10 ⁵		59 %	41 %
						58 %	42 %
						61 %	39 %
						58 %	42 %
						54 %	46 %

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.
Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

Tab. 13. Methylcyclopenten-1:



Solvens	τ_{1O_2} 10 ⁻⁶ (sec)	k_8 10 ⁴	β	k_9	Literaturdaten k_9	Produktverhältnis		
			(mol/l)	(l/mol sec)	(l/mol sec)	I	II	III
CH ₃ OH/H ₂ O (3:1)	3.7	27.00	0.222 (0.246)	1.22 10 ⁶ (1.10 10 ⁶)		4 %	44 %	52 %
CH ₃ OH	7.0	14.30	0.155 (0.201)	9.22 10 ⁵ (7.11 10 ⁵)	7.3 10 ⁵ a)	5 %	42 %	53 %
(CH ₃) ₂ CO/H ₂ O (3:1)	20.0	5.00	0.051 (0.056)	9.80 10 ⁵ (8.90 10 ⁵)		4 %	43 %	52 %
C ₆ H ₆	24.0	4.20	0.126	3.31 10 ⁵		5 %	44 %	51 %
(CH ₃) ₂ CO	26.0	3.80	0.056 (0.072)	6.87 10 ⁵ (5.34 10 ⁵)		5 %	43 %	52 %
CH ₃ CN	30.0	3.30	0.060	5.56 10 ⁵		5 %	42 %	53 %
C ₅ H ₅ N	33.0	3.00	0.053	5.74 10 ⁵		5 %	41 %	54 %
CHCl ₃	60.0	1.70	0.079	2.12 10 ⁵		5 %	43 %	52 %
CH ₂ Cl ₂	105.0	0.95	0.078	1.22 10 ⁵		4 %	44 %	52 %
CS ₂	200.0	0.50	0.210	2.38 10 ⁴		4 %	43 %	53 %
CCl ₄	700.0	0.14	0.119	1.20 10 ⁴		5 %	45 %	50 %
						5 %	44 %	51 %

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.
 Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.
 a) berechnet von Lit. 64

Tab. 14. Cyclopenten:



1. hv; Sens.; O_2
 2. Reduktion



Solvens	τ_{1O_2} (sec)	10^{-6}	kg 10^4 (sec $^{-1}$)	B (mol/l)	k _g (l/mol sec)	Literaturdaten: k _g (l/mol sec)
CH ₃ OH/H ₂ O (3:1)	3.7		27.00	1.371 (0.563)	1.97 10 ⁵ (4.80 10 ⁵)	
CH ₃ OH	7.0		14.30	0.645 (0.317)	2.21 10 ⁵ (4.51 10 ⁵)	
(CH ₃) ₂ CO/H ₂ O (3:1)	20.0		5.00	0.560 (0.971)	8.93 10 ⁴ (5.15 10 ⁴)	
C ₆ H ₆	24.0		4.20	1.835	2.27 10 ⁴	
(CH ₃) ₂ CO	26.0		3.80	0.400 (1.220)	9.62 10 ⁴ (3.15 10 ⁴)	8.7 10 ⁴ a)
CH ₃ CN	30.0		3.30	0.400	8.33 10 ⁴	
C ₅ H ₅ N	33.0		3.00	0.767	3.95 10 ⁴	
CHCl ₃	60.0		1.70	0.527	3.16 10 ⁴	
CH ₂ Cl ₂	105.0		0.95	0.721	1.32 10 ⁴	
CS ₂	200.0		0.50	0.200	2.50 10 ³	
CCl ₄	700.0		0.14	1.152	1.24 10 ³	

Sensibilisator: p-RB; für die in Klammer angegebenen Werte: Rose Bengal gelöst.

Gaschromatographisch waren keine Nebenprodukte feststellbar.

a) berechnet von Lit. 65

II.1.10. Diskussion.

Wie aus den Tab. 6 - 14 (S. 47 - 55) hervorgeht, wird die Akzeptorhalbwertskonzentration β nur geringfügig vom Lösungsmittel beeinflusst, der β -Wert variiert z.B. für 2-Methyl-buten-2 von 0.01 in CS_2 bis 0.13 in CH_3OH . Schwankungen ähnlicher Größenordnung lassen sich für die β -Werte anderer hier untersuchter $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Akzeptoren feststellen. Unsere Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Foote und Denny (Lit. 52 c). Sie fanden, daß die für 2-Methyl-penten-2 in zwölf Lösungsmitteln bestimmten β -Werte nur mit dem Faktor 7 variieren.

Während der β -Wert vom Solvens nur wenig beeinflusst wird, zeigt die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff eine relativ starke Lösungsmittelabhängigkeit (siehe Kap. II.1.5. S. 28 bzw. Tab. 4 S. 29). Sie ist z.B. in CCl_4 hundertmal so groß wie in CH_3OH .

Wir vermuteten deshalb, einen weniger guten Singulett-Sauerstoff-Akzeptor in einen besseren "umwandeln" zu können, wenn wir die Photooxygenierungsreaktion in Lösungsmitteln durchführten, in denen Singulett-Sauerstoff eine relativ große Lebensdauer besitzt. Die experimentellen Befunde zeigen jedoch, daß dies nicht zutrifft, denn eine Verminderung der Desaktivierungskonstanten k_8 (bzw. eine Erhöhung der Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff) läuft parallel mit einer Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9 .

Die Photooxygenierung aller in dieser Arbeit eingesetzten Olefine führt ausschließlich zu den entsprechenden Allylhydroperoxiden. Die Produktverteilung erwies sich als unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln. Weitere Produkte wurden nicht gebildet.*

x

Einige Monoolefine können mit Singulett-Sauerstoff unter Bildung einer Dioxetan-Zwischenstufe zu Carbonylverbindungen und zu den En-Produkten reagieren. Als Beispiel sei Dihdropyran vorgestellt (Lit. 66), das bei der Photooxygenierung Butan-4-al-ol-formiat und 5.6-Dihydro-2-pyron liefert; die relativen Anteile der beiden Produkte sind stark lösungsmittelabhängig.

Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g sind also die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Hydroperoxide.

Tab. 15 bietet einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der O_2 -Übertragung auf mehrere offenkettige und cyclische Monoolefine in der Gasphase und in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur (Lit. 54).

Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Gasphase um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die für die entsprechenden Reaktionen in methanolischer Lösung. Dieser Befund wird der größeren Aktivierungsenergie von etwa 3 kcal/mol für die Gasphasenreaktion zugeschrieben (Lit. 67).

Wir werden in Kap. II.2.3.4. (S. 72) nochmals auf Tab. 15 zurückkommen.

Gasphase			Methanolische Lösung		
Substrat	k_g (1/mol sec)	E_A (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	k_g (1/mol sec)	E_A (kcal/mol) $\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
	$1.0 \cdot 10^6$ $0.6 \cdot 10^6$	3.2	- 23.6	$4.7 \cdot 10^7$ $4.0 \cdot 10^7$	0.5 - 23.7
	$3.0 \cdot 10^4$	4.9	- 24.1	$2.5 \cdot 10^6$ $2.4 \cdot 10^6$	1.6 - 26.2
	$2.3 \cdot 10^3$	6.5	- 23.9	$6.4 \cdot 10^4$	a) b)
	$4.0 \cdot 10^5$ $3.0 \cdot 10^5$	4.0	- 22.5	$1.0 \cdot 10^7$ $4.7 \cdot 10^6$	1.3 - 24.5 - 26.0
	$7.3 \cdot 10^2$	7.5	- 22.9	$1.2 \cdot 10^5$	(2.0) - 29.0)
	10^2	8.3	(- 24.2)	$5.4 \cdot 10^3$	5.4 - 25.8
	$3.2 \cdot 10^5$	4.0	- 22.4	$1.3 \cdot 10^7$	b)
	$1.5 \cdot 10^4$ $1.2 \cdot 10^4$	6.0	- 22.3	$7.3 \cdot 10^5$	
	$9.0 \cdot 10^2$	7.4	- 22.8	$8.7 \cdot 10^4$	

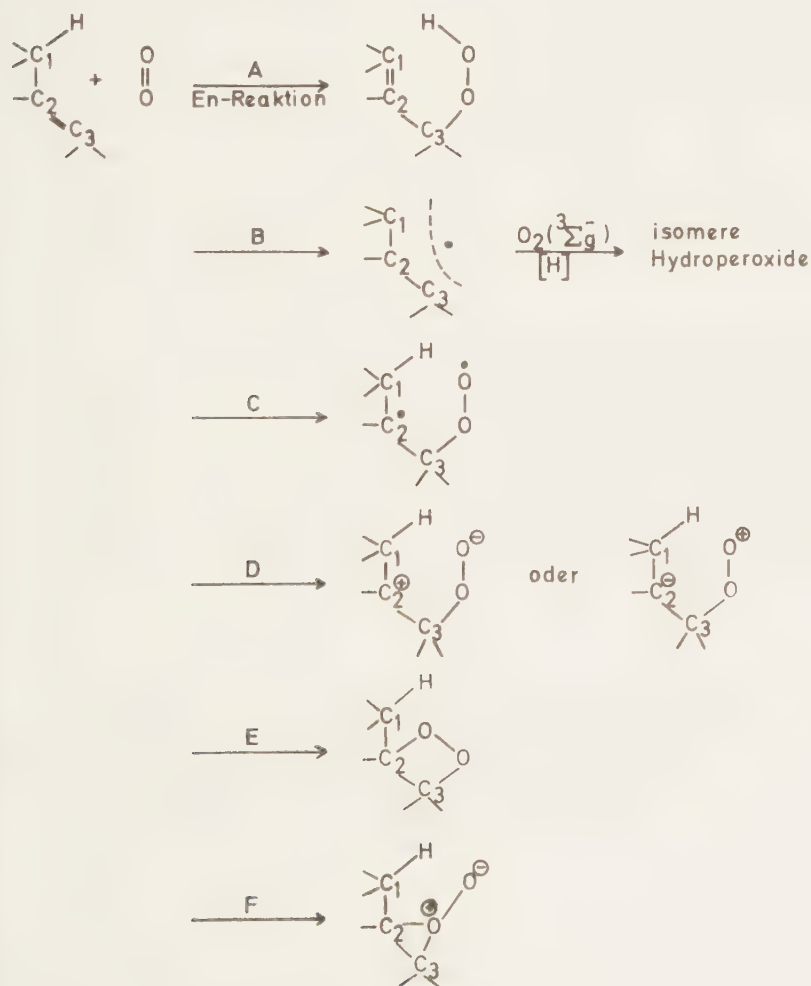
Tab. 15. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher offenkettiger und monocyclischer Olefine in der Gasphase und in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur (nach Lit. 54).

a)  eigene Messungen (RR gelöst)
b) eigene Messungen (RR gelöst)

II.2. Zum Mechanismus der sensibilisierten Photooxygenierung von Monoolefinen in Lösung.

II.2.1. Mechanistische Vorschläge.

Für die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Monoolefinen stehen bezüglich des Reaktionsweges mehrere Vorschläge zur Diskussion:



Zu A:

Wie bereits in Kap. I.3. (S. 7) erwähnt, erscheint für die Addition von $O_2(^1\Delta_g)$ an ein Monoolefin mit Allyl-Wasserstoffatomen ein En-Mechanismus sehr attraktiv. Die Knüpfung der C_3 -O- und der O-H-Bindung, die Lösung der C_1 -H-Bindung und die Verschiebung der Doppelbindung in die Allylstellung (von C_2 - C_3 nach C_1 - C_2) erfolgen gleichzeitig. Das Energieprofil weist nur einen Übergangszustand auf. Die 1.3-Cycloaddition kann auch über einen konzertierten, jedoch nicht-synchronen Einstufenmechanismus erfolgen. Im Übergangszustand kann die Bildung der C_3 -O-Bindung weiter fortgeschritten sein als diejenige der O-H-Bindung. Diese prozentual ungleiche Entwicklung der neu entstehenden σ -Bindungen kann zum Auftreten von Partialladungen führen.

Zu B:

Dieser Reaktionsweg entspricht der Typ-I-Photooxydation und wird hier nicht diskutiert (vgl. Kap. I; S. 1).

Zu C und D:

Diese beiden Alternativvorschläge bestehen in der vorzeitigen Knüpfung einer C-O-Bindung unter Ausbildung einer biradikalischen Spezies (Triplett- oder Singulett-Zustand; Weg C) oder einer zwitterionischen Zwischenstufe (Weg D) mit nachfolgender intramolekularer Wasserstoff-Übertragung von C_1 auf O. Das Energieprofil weist zwei Übergangszustände und eine Zwischenstufe auf.

Zu E:

Unter gleichzeitiger Knüpfung zweier σ -C-O-Bindungen (C_2 -O und C_3 -O) und der Trennung der π -Bindungen bildet sich eine Dioxetan-Zwischenstufe aus. Im nachfolgenden Schritt wird das an C_1 gebundene Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom übertragen.

Zu F:

$O_2(^1\Delta_g)$ addiert sich an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Perepoxids, das sich im weiteren Reaktionsverlauf in das Hydroperoxid umlagert.

Für die Addition von Singulett-Sauerstoff an ein Monoolefin mit allylständigen Wasserstoffatomen stehen einem einstufigen Verlauf (Weg A) zwei zweistufige radikalische Wege (B und C) und zwei zweistufige polare Wege (D und F) gegenüber. Als weiterer mechanistischer Vorschlag steht ein Reaktionsverlauf über eine Dioxetan-Zwischenstufe zur Diskussion (Weg E).

II.2.2. Mechanistische Kriterien.

Zur Unterscheidung des Einstufenmechanismus vom Zweistufenmechanismus lassen sich folgende Kriterien heranziehen:

a) Stereochemische Kriterien.

Mehrzentren-Cycloadditionen müssen per definitionem stereospezifisch, d.h. unter Erhaltung der Konfiguration der Komponenten, ablaufen. Bei Zweistufen-Prozessen hängt der stereochemische Verlauf von den relativen Geschwindigkeiten der Cyclisierung und der Rotation in der Zwischenstufe ab. Erfolgt die Cyclisierung schneller als die Rotation oder bilden intermediär auftretende Dipole durch Ladungswechselwirkung fixierte Strukturen aus, so kann bei zweistufigen Cycloadditionen Stereospezifität beobachtet werden.

b) Substituenteneffekte und Orientierungsphänomene.

Polare oder dipolare Zwischenstufen sind dann vor allem in Betracht zu ziehen, wenn ihre Ladungen durch geeignete Substituenten genügend stabilisiert werden können. Da die Zwischenstufen endergonisch gebildet werden, stehen ihnen die

zu ihrer Bildung führenden Übergangszustände strukturell nahe. Bei zweistufig-polaren Cycloadditionen wird ein starker Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Auch bei Mehrzentrenprozessen können polare Übergangszustände auftreten, die ebenso auf Substituenteneffekte ansprechen.

c) Lösungsmittleinfluß.

Zahlreiche experimentelle Befunde (Lit. 68 - 75) sprechen gegen die Auffassung, ein fehlender oder geringer Solvenseffekt trete bei einstufigen Cycloadditionen, ein starker Solvenseffekt hingegen bei polaren Zweistufen-Cycloadditionen auf. Um aus Richtung und Größe des Lösungsmittleinflusses eine Aussage über den Mechanismus zu gewinnen, müssen die Dipolmomente der Edukte, der Übergangszustände und der Produkte berücksichtigt werden.

Da Zweistufen-Cycloadditionen Folgereaktionen sind, hängt der Solvenseffekt von der relativen Größe von E_a^1 und E_a^2 der beiden Stufen ab (s. Abb. 8; S. 63; Lit. 76; die Solvation der Edukte und Produkte ist nicht berücksichtigt). Ist die Bildung des Dipols irreversibel und $E_a^1 \gg E_a^2$, so ist in allen Lösungsmitteln der erste Schritt Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln ist die Folge. Ist $E_a^1 \ll E_a^2$, so ist mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Ist dagegen $E_a^1 \approx E_a^2$, so könnte auch der in Abb. 8b wiedergegebene Fall eintreten, daß im unpolaren Solvens $E_a^1 > E_a^2$, im polaren Solvens $E_a^{1'} < E_a^{2'}$ ist. Da $E_a^1 < E_a^{2'}$, sollte sich, vereinfacht dargestellt, eine (geringe) Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang vom unpolaren zum polaren Solvens ergeben. Im allgemeinen müßten hier relativ kleine positive oder negative Solvenseffekte resultieren. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im polaren Solvens ist stets zu erwarten, wenn die Dipolbildung reversibel ist.

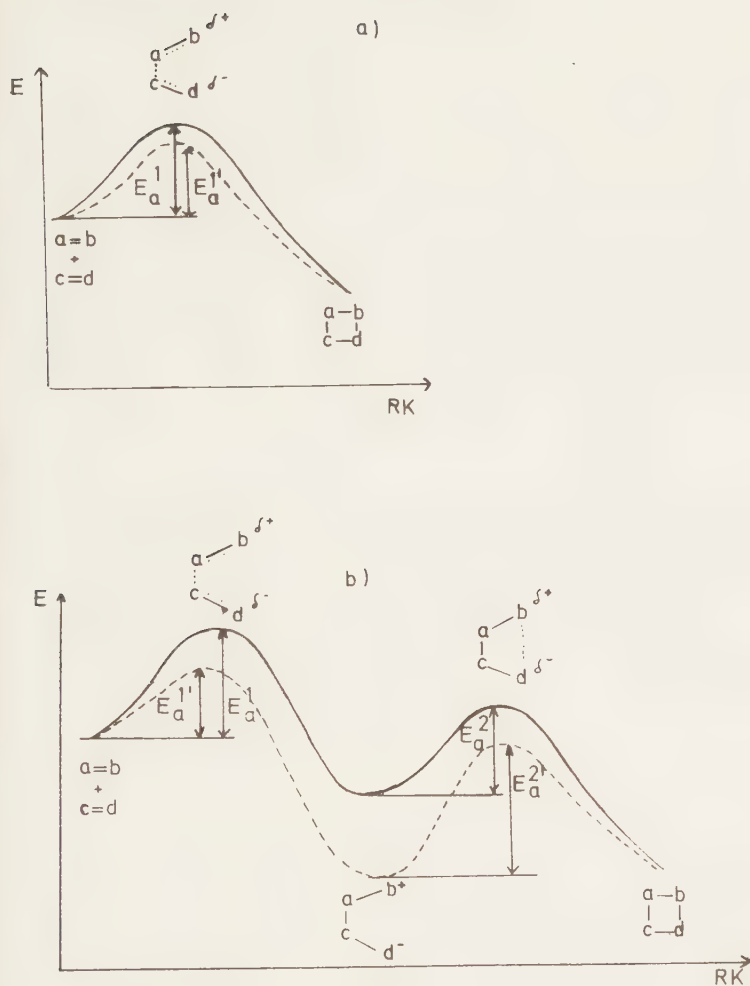


Abb. 8 Lösungsmiteleinfluß auf die Aktivierungsenergien E_a von Einstufen-Cycloadditionen (a) mit polarem Übergangszustand und von Zweistufen-Cycloadditionen (b)
 — unpolar, - - - - polares Solvens.
 (Lit. 76)

Daher ist eine Entscheidung zwischen Ein- und Zweistufen-Cycloadditionen nur bei sehr großem Solvenseffekt möglich.

Es kommt hinzu, daß der Übergangszustand der ersten Stufe einer Zweistufen-Cycloaddition und der einer Einstufen-Cycloaddition, bei der die beiden neuen Bindungen nicht vollkommen synchron geschlossen werden, ähnliche Struktur und Polarität haben müssen. Ist also der erste Schritt einer Zweistufen-Cycloaddition reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend, so muß das Lösungsmittel bei diesen beiden Typen von Cycloadditionen einen ähnlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. (Lit. 76).

d) Aktivierungsparameter.

Mehrzentren-Cycloadditionen besitzen kleine Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien, entsprechend der hohen Orientierung und Ordnung im Übergangszustand. Diese Aktivierungsparameter sind notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für einen Einstufenprozeß. Die Aktivierungsdaten polar-zweistufiger Cycloadditionen liegen aber in der gleichen Größenordnung.

e) Nachweis von Zwischenprodukten.

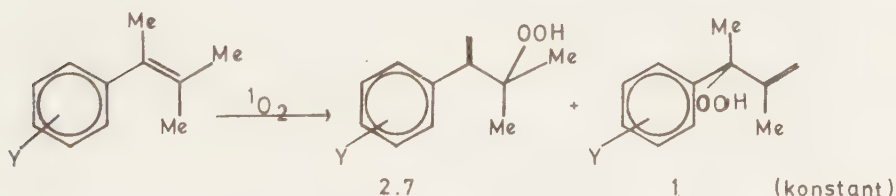
Zwischenstufen besitzen eine endliche Lebensdauer. Sie können entweder direkt spektroskopisch oder durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden.

Die Kriterien a) bis d) bieten keine eindeutige Aussage über den Reaktionsverlauf. Nur Kriterium e) ist eine Stütze für eine mechanistische Annahme.

II.2.3. Zum Mechanismus der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Monoolefine in Lösung.

II.2.3.1. Elektronische Effekte.

Elektronische Substituenteneinflüsse in der En-Komponente sind bereits gut untersucht. Nach Foote und Denny (Lit. 52c) folgen die Additionen von $O_2(^1\Delta_g)$ an meta- und para-substituierte α,β,β -Trimethylstyrole einer Hammett-Beziehung mit $\rho = -0.93$. Der Kernsubstituent, der von Methoxy bis Cyano variiert, nimmt keinen Einfluß auf das Produktverhältnis. Dieser experimentelle Befund spricht gegen einen Übergangszustand mit Radikalcharakter oder lokalisierter Ladung.



Y = m-CH₃, m-OCH₃,
 m-Cl, m-CN,
 p-N(CH₃)₂, p-OCH₃, p-CH₃,
 p-Cl, p-CN, H

Eine kinetische Studie von Gollnick und Kotsonis (Lit. 77) ergab, daß die 1,3-Cycloadditionen von $O_2(^1\Delta_g)$ an symmetrische para-para-disubstituierte α,α' -Dimethylstilbene einer linearen Hammett-Beziehung mit $\rho = -1.35$ gehorchen.

Alkylsubstituenten erhöhen durch ihren + I-Effekt die Nukleophilie der Doppelbindung. Die Reaktivität einer olefinischen Doppelbindung gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ ist umso größer, je höher substituiert die Doppelbindung ist. Dies zeigen auch die Tab. 6 - 14. Lassen wir den Einfluß sterischer Faktoren, die Zahl und

die Konformationen der allylständigen Wasserstoffatome außer acht, so können wir bei Substitution eines olefinischen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe eine Reaktivitätssteigerung um etwa den Faktor 10 beobachten.

Besitzt ein Molekül zwei oder mehr isolierte Doppelbindungen, die einen unterschiedlichen Grad an Alkylsubstitution aufweisen, so reagiert die höher alkylierte Doppelbindung bevorzugt mit $O_2(^1\Delta_g)$, falls sterische und konformative Effekte keine Rolle spielen.

Die Reaktivität der Doppelbindung wird durch eine benachbarte Carbonylgruppe und durch allylständige Hydroxyl- oder Hydroperoxy-Gruppen herabgesetzt. So tritt im allgemeinen bei Monoolefinen keine Überoxidation ein, d.h. ein Mol Monoolefin nimmt ein Mol Sauerstoff auf. Diese Beobachtung läßt sich mit elektronischen Faktoren erklären. Die im Zuge der Hydroperoxidierung in die Allylstellung verschobene Doppelbindung weist einen geringeren Grad an Alkylsubstitution auf als die Doppelbindung des Edukts und die zur neu gebildeten Doppelbindung allylständige Hydroperoxy-Gruppe vermindert deren Reaktivität durch einen - I-Effekt (Lit.54).

II.2.3.2. Sterische Effekte.

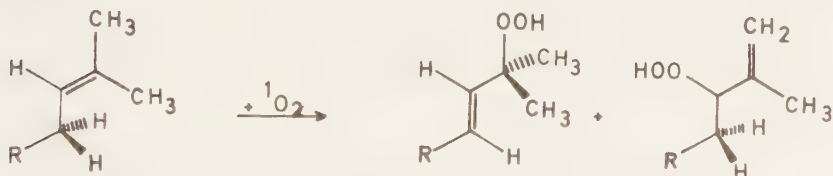
Voluminöse Substituenten in Nachbarstellung zu einer olefinischen Doppelbindung können die C=C-Doppelbindung und/oder die an der En-Reaktion teilnehmenden allylständigen Wasserstoffatome abschirmen, ohne die Reaktivität des Reaktionszentrums zu beeinflussen. Sterische Hinderung spielt jedoch bei den von uns untersuchten Olefinen keine Rolle.

II.2.3.3. Konformative Effekte.

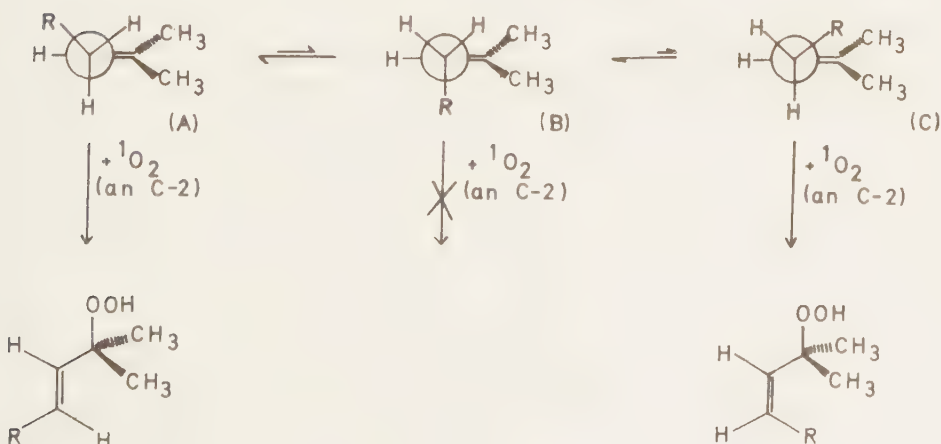
Die konformativen Effekte, die wir hier diskutieren, beziehen sich auf die Konformation des an der En-Reaktion teilnehmenden Allylwasserstoffatoms..

Die sensibilisierte Photooxygenierung des Cholesterins führt, wie Gollnick (Lit. 78) zeigte, ausschließlich zum 5α -Hydroperoxid des Δ^6 -Cholesten-3 β -ols. Nickon und Bagli (Lit. 79) untersuchten die Reaktion sowohl mit 7 α wie auch mit 7 β -deutertem Cholesterin. Sie zeigten, daß bei der Bildung des 5α -Hydroperoxids ausschließlich das quasi-axiale Wasserstoffatom übernommen wird, d.h. das allylständige Wasserstoffatom, das zum eintretenden Sauerstoff cis-axial steht.

Bei der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf 1.1-Dimethyl-2-Alkylethylene nachstehender allgemeiner Formel bilden sich sekundäre und tertiäre Allylhydroperoxide im Verhältnis 1:1 (Lit. 7c).



In allen Fällen entsteht ein tertiäres Hydroperoxid mit trans-substituierter Doppelbindung. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß (1) "axiale" Allylwasserstoffatome bevorzugt abstrahiert werden und (2) das Konformeren-Gleichgewicht ganz zu gunsten von A verschoben ist (Lit. 54).

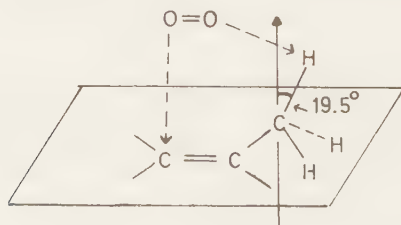


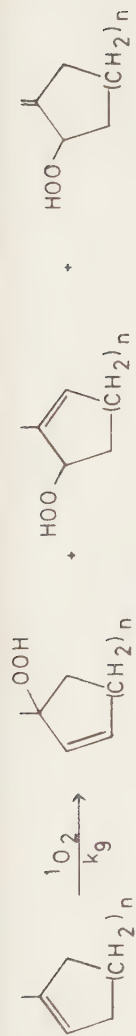
Die sensibilisierte O_2 -Übertragung auf einfache 1-Methylcycloolefine führt zu Allylhydroperoxiden mit endocyclischen und exocyclischen Doppelbindungen. Tab. 16 enthält eine Gegenüberstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Überalles-Reaktion, der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Produktverteilung der sensibilisierten Hydroperoxidierung des Methylcyclopenten-1 und des Methylcyclohexen-1. Offensichtlich nimmt die Ringgröße Einfluß auf die experimentellen Daten.

Für Methylcyclopenten-1 und Methylcyclohexen-1 ist eine ähnliche Elektronendichte der Doppelbindung anzunehmen. Die Ionisierungspotentiale (siehe Tab. 16) sind sehr ähnlich und stehen in keiner Beziehung zur Ringspannung. Da außerdem die Annäherung des $O_2(^1\Delta_g)$ an das Reaktionszentrum sterisch nicht behindert wird, können nur die Konformationen der allylständigen Wasserstoffatome für den beobachteten Ringgrößeneffekt verantwortlich sein.

Die Bildung des Hydroperoxids mit exocyclischer Doppelbindung erfolgt unter Abstraktion des allylständigen Wasserstoffatoms der Methylgruppe. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung dieses Photooxygenierungsprodukts bewegen sich für beide Akzeptoren in derselben Größenordnung. Dieser Befund läßt sich damit vereinbaren, daß die Ablösbarkeit der Allylwasserstoffatome der Methylgruppe in beiden Fällen gleich gut gelingt.

Wir wollen dieses Allylsystem näher betrachten.





n	IP a)	k ₉	Ausbeute	k _p	Ausbeute	k _p	Ausbeute	k _p
		(1/mol sec)	%	(1/mol sec)	%	(1/mol sec)	%	(1/mol sec)
(1) in Methanol								
1	8.65	7.11 10 ⁵	53	38 10 ⁴	43	31 10 ⁴	4	2.8 10 ⁴
2	8.59	1.11 10 ⁵	40	4 10 ⁴	14	1 10 ⁴	46	5.1 10 ⁴
(2) in Tetrachlorkohlenstoff								
1	8.65	1.20 10 ⁴	51	61 10 ²	44	53 10 ²	5	6.0 10 ²
2	8.59	3.93 10 ³	42	17 10 ²	12	5 10 ²	46	18 10 ²

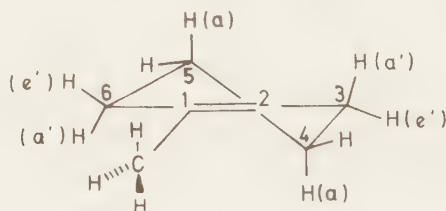
Tab. 16. Effekt der Ringgröße auf Produktverteilung, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Methylcyclopenten-1 (n=1) und Methylcyclohexen-1 (n=2) in (1) Methanol und (2) Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur.

a) Lit. 54

Singulett-Sauerstoff nähert sich dem π -System senkrecht zur Doppelbindungsebene und tritt zugleich mit dem allylständigen Wasserstoffatom in Wechselwirkung, das annähernd orthogonal zur Doppelbindungsebene angeordnet ist.* Aufgrund der freien Drehbarkeit der Methylgruppe kann sich der Allylwasserstoff so weit aus der Ebene herausbewegen, daß er vom angreifenden Singulett-Sauerstoff sehr gut übernommen werden kann.

Wie steht es nun um die Verfügbarkeit der an ein Ringkohlenstoffatom gebundenen, allylständigen Wasserstoffatome?

Nach den Ergebnissen der Konformationsanalyse liegt das Cyclohexen in der Halbsesselform mit quasi-axialen (a') und quasi-äquatorialen (e') Wasserstoffatomen an C₃ und C₆ vor.



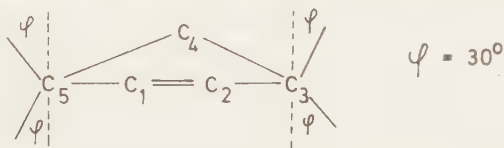
Die Kohlenstoffatome C₁, C₂, C₃ und C₆ liegen in einer Ebene. Nach der Vektoranalyse von Corey und Snee (Lit. 80) beträgt der Abstand von C₄ und C₅ zur Ebene der anderen Ringzentren 0.43 Å. Der Diederwinkel für die stabilste Konformation zwischen den Ebenen C₁, C₂, C₃, C₆ und C₃, C₄, C₅ bzw. C₄, C₅, C₆ wird mit 18° angegeben (Lit. 81).

Leider fehlen weitere Strukturdaten, so daß die Winkel, die der quasi-axiale (a') bzw. der quasi-äquatoriale (e') Allylwasserstoff mit der Ebene der neu zu bildenden π -Bindung einnimmt, unbekannt sind. An Dreiding-Modellen lassen sich

* Die sp^3 -Hybridisierung des C₂-Kohlenstoffatoms verhindert eine streng orthogonale Einstellung des Wasserstoffatoms. Der Winkel, den die C-H-Verbindungsachse mit der Orthogonalen einschließt, beträgt 19.5°. Diese Anordnung trifft für jedes Singulett-Sauerstoff/Monoolefin-Paar zu.

für die entsprechenden Winkel Beträge von 10° (a'-Allyl-H) und 50° (e'-Allyl-H) ablesen.

Davis und Muecke (Lit.82) bestimmten die experimentellen Strukturdaten für Cyclopenten. Die Ringzentren C_1 , C_2 , C_3 und C_5 liegen in einer Ebene. Die vierständige Methylen-
gruppe ragt um $0.3 \text{ \AA}$ aus dieser Ebene heraus. Der Dieder-
winkel zwischen den beiden Ebenen C_1 , C_2 , C_3 , C_5 und C_3 , C_4 ,
 C_5 beträgt 22° . Weitere Strukturdaten liegen nicht vor.



Die Konstruktion des Cyclopentens mit den entsprechend hybridisierten Kohlenstoffatomen der Dreiding-Modelle liefert hingegen einen ebenen Ring. Die Winkel, die allylständige Wasserstoffatome an C_3 und C_5 mit der Ebene der im Zuge der Reaktion entstehenden $C=C$ -Doppelbindung bilden, betragen 30° .

Im Falle des Methylcyclohexen-1 lassen sich die Verhältnisse der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unter den Annahmen verstehen, daß (a) Cyclohexen aus der Halbsesselform reagiert und (b) quasi-axiale (a') Allylwasserstoffatome für die En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff besser angeordnet sind als quasi-äquatoriale (e') Allylwasserstoffatome.

Diesem konformativen Effekt überlagert sich noch ein sterischer Effekt, der zur Reaktivitätsverminderung beiträgt. Erfolgt der Angriff von $O_2(^1\Delta_g)$ an C_1 (C_2) des Methylcyclohexen-1 unter Ablösung der Wasserstoffatome a'-H an C_3 (C_6), so kann der axiale Wasserstoff an C_5 (C_4) eine sterische Hinderung auf den sich nähernden $O_2(^1\Delta_g)$ und auf die sich bildende C-O-Bindung an C_1 (C_2) ausüben.

Diese konformativen Effekte sind nicht zuletzt auch elektronischer Natur, da sie Einfluß auf Kinetik und Regiochemie nehmen. Wir werden sie in Kap. II.3. unter MO-störungstheoretischen Aspekten diskutieren.

II.2.3.4. Aktivierungsparameter.

Ashford und Ogryzlo (Lit. 67) bestimmten Aktivierungsparameter und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit einfachen offenkettigen und monocyclischen Olefinen in der Gasphase. Die k_g -Werte unterscheiden sich um mehr als 5 Zehnerpotenzen. Da die Aktivierungsentropie nur geringe Schwankungen um einen Mittelwert von $\Delta S^\ddagger = -23$ e.u. zeigt, leiten sich diese großen Unterschiede vor allem aus Änderungen der Aktivierungsenthalpie her. Der Wert für die Aktivierungsentropie in Lösung beträgt im Schnitt $\Delta S^\ddagger = -26$ e.u. Die negativen Entropiewerte deuten auf eine hohe Orientierung der beiden Komponenten im Übergangszustand hin.

II.2.3.5. Isotopieeffekte.

Für den primären Isotopieeffekt wurden ziemlich kleine Werte gefunden, $k_{\text{Allyl-H}}/k_{\text{Allyl-D}} = 1.1 - 1.8$ (Lit. 83). Dieser experimentelle Befund spricht für einen sehr frühen oder sehr späten Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate. Da die Aktivierungsenergien E_A sehr klein (1 - 4 kcal/mol; $\Delta G^\ddagger \sim 7 - 10$ kcal/mol) sind, die Reaktion selbst aber stark exotherm (exergon) ist, handelt es sich sicher um einen sehr frühen Übergangszustand.

II.2.3.6. Zwischenstufen.

Wie bereits erwähnt (S. 7), ist die intermediäre Bildung eines Dioxetans für die En-Reaktion ausgeschlossen. Der konzertierte En-Mechanismus wurde in Frage gestellt, als Kearns und Mitarbeiter (Lit. 38) über Abfangreaktionen der Pereperoxid-Zwischenstufe mit Azidionen zu Azidohydroperoxiden berichteten. Es zeigte sich aber, daß sich Allylhydroperoxi-

de und Azidohydroperoxide auf verschiedenen Wegen bilden.
(Lit. 84, 85, 86).

II.2.3.7. Solvenseffekte.

II.2.3.7.1. Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_9 .

Eine eindeutige Definition und eine quantitative Erfassung des Begriffs der Polarität stehen bis heute noch aus. Die Einfachheit elektrostatischer Solvationsmodelle hat dazu geführt, dem Einfluß der Dielektrizitätskonstanten ϵ und des permanenten Dipolmoments μ gegenüber dem anderer Faktoren den Vorzug zu geben. Versuche, Geschwindigkeiten und Gleichgewichtslagen chemischer Reaktionen in Lösung mit diesen physikalischen Kennzahlen in Beziehung zu setzen, verliefen meist erfolglos (Lit. 87). Man bestimmte daher empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. Sie gründen sich auf kinetische oder Lichtabsorptionsphänomene. Die umfassendste Polaritätsskala der Lösungsmittel wurde von Dimroth und Mitarbeitern (Lit. 88) aufgestellt. Die E_T -Werte gründen sich auf die negativen Solvatochromie-Erscheinungen des 2,6-Diphenyl-4(2,4,6-triphenyl-1-pyridino)phe-nolat. Sie erstrecken sich von 30 (unpolare Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan) bis etwa 70 (polare Lösungsmittel, z.B. 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol).

II.2.3.7.2. Korrelation von $\log k_9$ mit den E_T -Werten.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen der photosensibilisierten Oxygenierungen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in den Tab. 6 - 14 und 17 - 19 aufgeführt. Die Daten sind Mittelwerte aus ca. 5 Messungen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche betrug 3 - 7 %. Bei der außerordentlich langsam verlaufenden

Addition von Singulett-Sauerstoff an Cyclohexen müssen wir eine Fehlerquote von etwa 12 % in Kauf nehmen. Auch die Photooxygenierungen in Methylenchlorid sind mit einem höheren Fehler (ca. 15 %) behaftet.*

Die Tabellen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Addition von $O_2(^1\Delta_g)$ an alle hier untersuchten Akzeptoren um etwa 2 Zehnerpotenzen zunimmt, wenn man von Tetrachlorkohlenstoff zu Methanol übergeht. Wie aus den Abb. 9 - 11 hervorgeht, läßt sich keine besonders gute Korrelation der $\log k_g$ -Werte mit dem empirischen Parameter der Solvenspolarität (E_T) durchführen. Besonders stark weichen die in Benzol und Methanol erhaltenen Werte ab. Bei Ermittlung der Geraden durch Ausgleichsrechnung wurden daher die Werte für die beiden Lösungsmittel nicht berücksichtigt. Der k_g -Wert für Methanol bleibt um etwa 2 Zehnerpotenzen hinter der Erwartung zurück. Vermutlich bestehen zwischen dem elektrophilen Singulett-Sauerstoff und dem Solvens spezifische Wechselwirkungen, die den $O_2(^1\Delta_g)$ in seiner Elektrophilie schwächen. Wie bereits erwähnt (s. Kap. II.1.5. S. 29), wird die drastische Herabsetzung der Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff in Solventien mit Hydroxylgruppen auf die effiziente Umwandlung von elektronischer Anregungsenergie in Schwingungsenergie der OH-Gruppe zurückgeführt.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Gerade unter Berücksichtigung der beiden Werte für Benzol und Methanol und Ausklammerung der Meßdaten für Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff zu berechnen. Die Steigung der Geraden wäre flacher. Dieser Umstand (s. unten) deutet auf eine geringere Ansprechbarkeit der Reaktion auf die Solvenspolarität hin.

Aus den vorhin angegebenen Gründen entschlossen wir uns, die Gerade unter Nichtberücksichtigung der Meßwerte für Benzol

* Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß das leichtflüchtige Methylenchlorid durch die Gummimembranpumpe zu stark mitgerissen wird und am Rückflußkühler nicht ausreichend kondensiert.

und Methanol zu ermitteln. Steigung und Korrelationsfaktoren sind in den Tab. 17 - 19 mitangeführt.

Die Empfindlichkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_9 gegenüber der Polaritätsänderung sei definiert:

$$(34) \quad R_1 = \frac{\Delta \log k_9}{\Delta E_T}$$

Die R_1 -Werte für die sensibilisierte O_2 -Übertragung auf alle hier untersuchten Olefine liegen zwischen 0.10 und 0.13 (s. Tab.17 - 19).

Für die Cycloadditionen von Tetracyanethylen an Enolether, die über eine zwitterionische Zwischenstufe verlaufen, wurden R_1 -Werte von 0.28 bis 0.31 ermittelt (Lit. 68). Die R_1 -Werte in letzterem Fall sind doppelt bis dreifach so groß wie die für die Photooxygenierung erhaltenen Werte.

Diese geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Solvenspolarität steht mit den in Kap. II.2.3.1. - II.2.3.6. diskutierten experimentellen Befunden in Einklang. Dieses Ergebnis deutet auf einen konzertierten, aber nicht unbedingt synchronen Einstufenmechanismus. Die unterschiedliche Ausbildung der neuen Bindungen im Aktivierungskomplex bedingt Partialladungen, die durch zunehmend polare Lösungsmittel stabilisiert werden (s. auch Diskussion der Energieprofile: Kap. II.2.4.; S. 100).

Wir müssen jedoch bedenken, daß auch bei einem ideal synchronen Prozeß, in dessen Übergangszustand die Knüpfung der neuen σ -Bindungen, die Verschiebung der C=C-Doppelbindung und die Trennung der C-H-Bindung prozentual gleich weit fortgeschritten ist, mit einer positiven Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Solvenspolarität zu rechnen ist, da die

Bildung des Hydroperoxids mit einer Erhöhung des elektrischen Moments verbunden ist.

Schließlich steht auch noch die Bildung einer Perepoxid-Zwischenstufe zur Diskussion.

Können wir an Hand der Solvensabhängigkeit eine Unterscheidung zwischen dem Einstufenprozeß und dem Reaktionsverlauf über eine Perepoxid-Zwischenstufe treffen?

Entscheidend ist hier die Kenntnis über das Dipolmoment des Übergangszustandes.

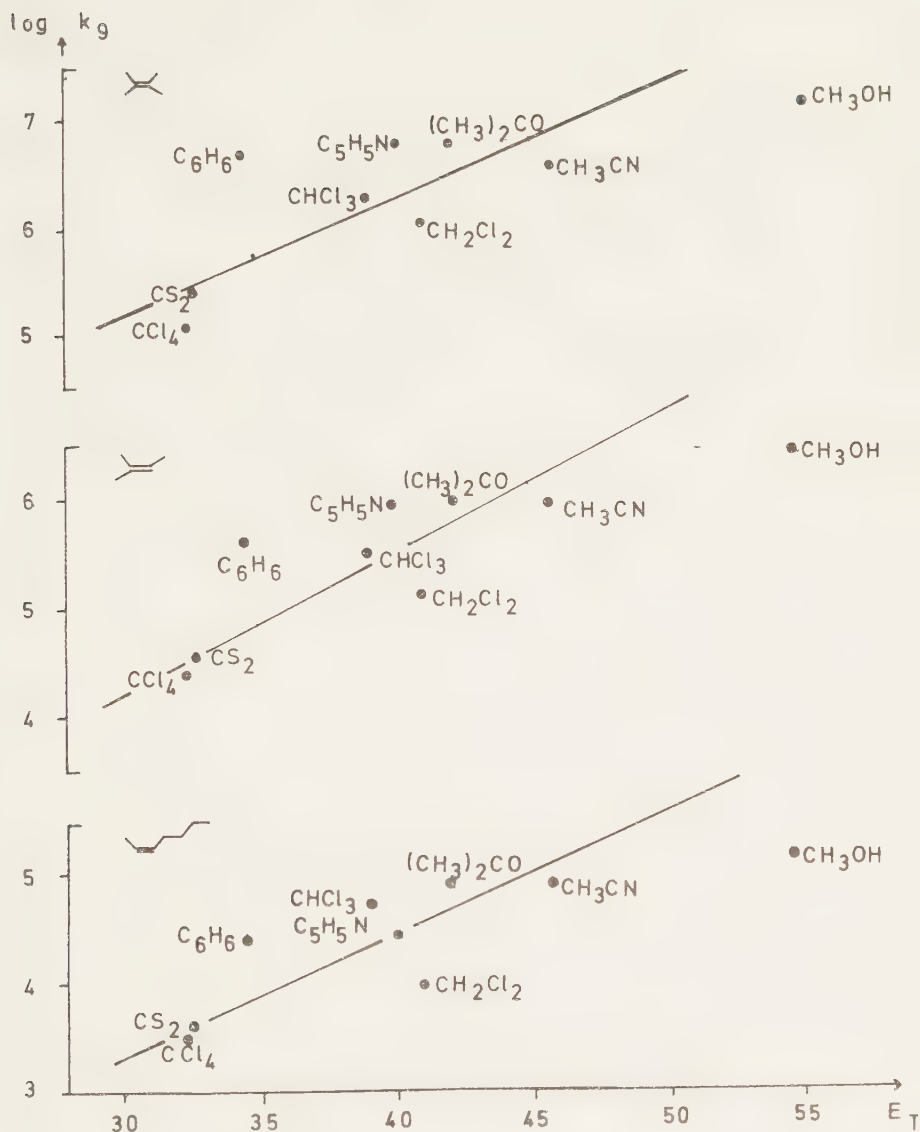


Abb. 9 Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2,3-Dimethylbuten-2, 2-Methylbuten-2 und cis-Hepten-2 bei 13°C.

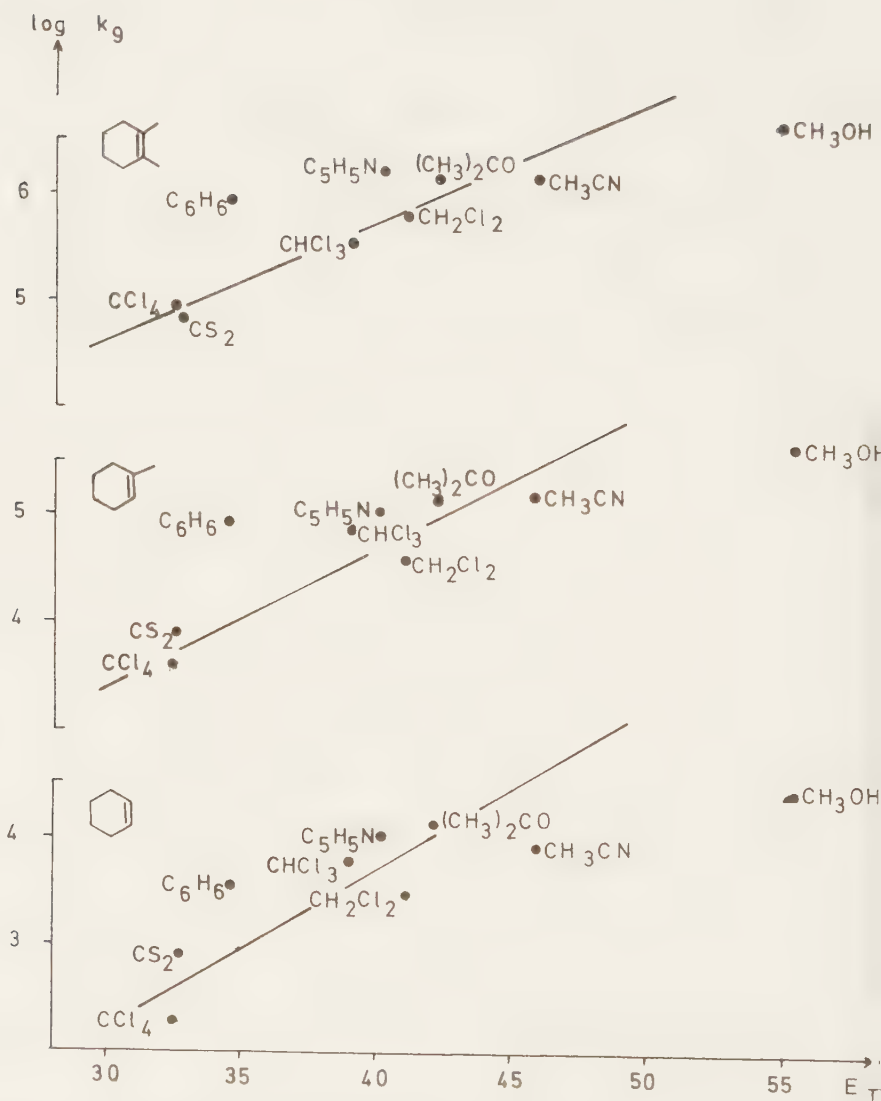


Abb.10 Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 1,2 - Dimethylcyclohexen 1 - Methylcyclohexen - 1 und Cyclohexen bei 13 °C.

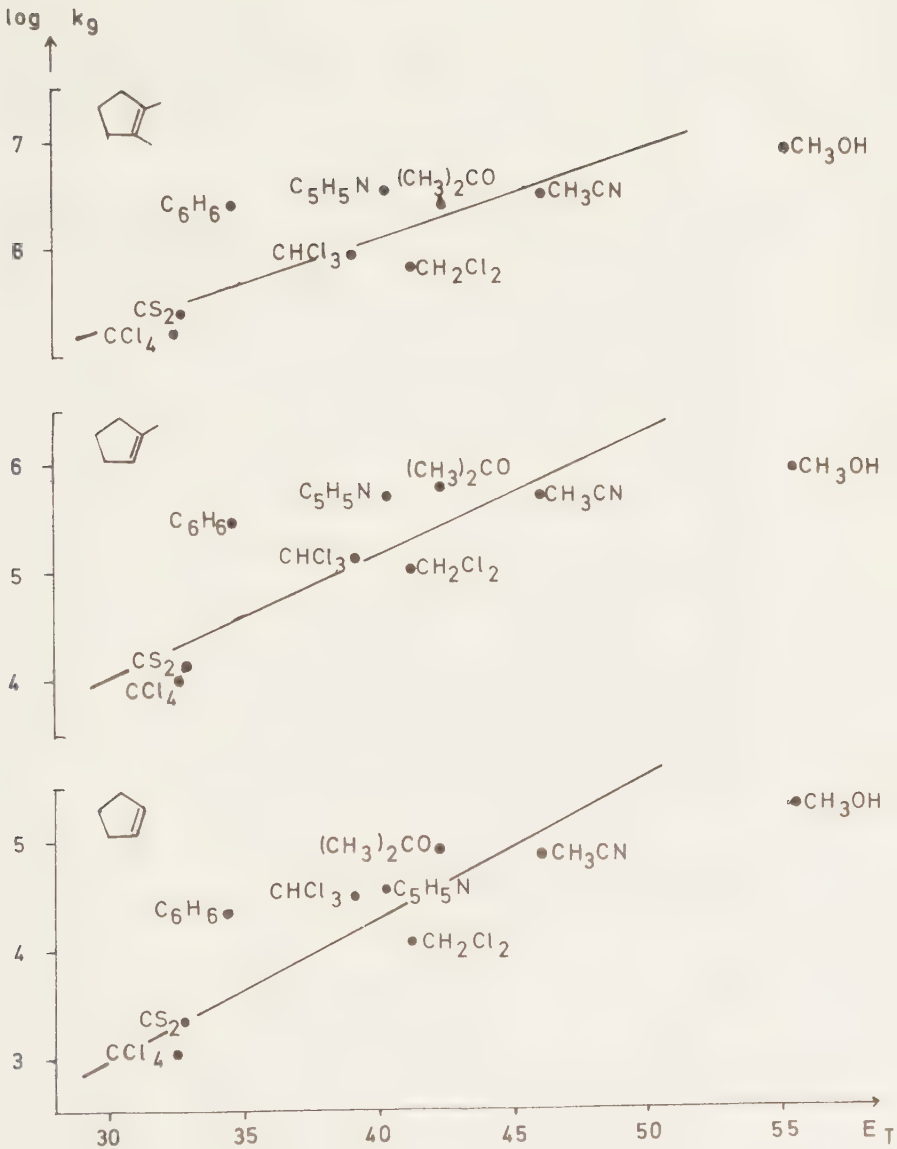


Abb. 11 Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 1,2-Dimethylcyclopenten - 1, 1-Methylcyclopenten - 1 und Cyclopenten bei 13 °C.

II.2.3.7.3. Korrelation von $\log k_9$ mit der ε -Funktion.
Die Dipolmomente der Ausgangskomponenten und der Hydroperoxide.

Singulett-Sauerstoff und TME weisen als symmetrische Moleküle kein Dipolmoment auf. Wir nehmen an, daß die Dipolmomente für 1.2-Dimethylcyclopenten-1 und 1.2-Dimethylcyclohexen-1 in erster Näherung Null betragen. Die elektrischen Momente für Cyclopenten und Cyclohexen entnehmen wir der Literatur (Lit. 89). Das Dipolmoment des 2-Methylhexen-2, einem Vertreter trialkylsubstituierter Monoolefine, beträgt 0.92 D. Für die hier eingesetzten, trialkylierten offenkettigen und cyclischen Olefine setzten wir ebenfalls ein Dipolmoment von 0.9 D.

Die entstehenden Hydroperoxide sind entsprechend wie ihr einfacher anorganischer Vertreter H_2O_2 nicht planar gebaut; sie weisen C_2 -Symmetrie auf und besitzen eine gewinkelte Struktur. Der Diederwinkel C-O-O-C hängt nur wenig von der Gruppe R ab. Die Berechnung ist extrem einfach; die einzige Größe, die man benötigt, ist das O-R-Bindungsmoment, das man aus dem experimentellem Moment für Ether erhält. Damit ergibt sich ein Moment von etwa 1.8 D für die Allylhydroperoxide (Lit. 90).

Die Dipolmomente der Produkte sind also um etwa 1 bis 2 D größer als die der Edukte.

II.2.3.7.4. Das Dipolmoment des Übergangszustandes.

Von allen zwischenmolekularen Kräften werden bei Reaktionen zwischen neutralen, aber dipolaren Molekülen den elektrostatischen Wechselwirkungen das größte Gewicht beigemessen. Die freie Energieänderung eines idealisierten Dipolmoleküls mit dem Radius r beträgt beim Übergang von einem Medium der

Dielektrizitätskonstante 1 (Vakuum) in ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ nach Kirkwood (Lit. 91):

$$(35) \quad \Delta G^\ddagger = - \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

Laidler und Eyring stellten 1940 eine Beziehung zwischen dem einfachen elektrostatischen Modell von Kirkwood und den Reaktionsgeschwindigkeiten auf (Lit. 92).

Aus der Theorie des Übergangszustandes folgt:

$$(36) \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt:

$$(37) \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} \right) + \frac{\Phi_A + \Phi_B - \Phi_\ddagger}{k_B T}$$

Gl. (37) beschreibt die Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion zweier kugelförmiger Moleküle A und B mit den Dipolmomenten μ_A und μ_B und den Radien r_A und r_B als Funktion der Solvenspolarität, ausgedrückt durch $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. k_0 stellt die Geschwindigkeitskonstante im Vakuum dar. Der letzte Term in Gl. (37) berücksichtigt die nichtelektrostatischen Wechselwirkungskräfte. Da diese im Vergleich zu den elektrostatischen Richtkräften klein sind, können sie in erster Näherung vernachlässigt werden.

Qualitativ folgt aus Gl. (37), daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstanten ansteigt, wenn der Aktivierungskomplex dipolarer als die Ausgangskomponenten ist. Quantitativ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Laidler (Lit. 93) zeigte, daß man aus Gl. (37) nur eine halbquantitative Aussage über den Effekt der Änderung der Dielektrizitätskonstanten auf die Geschwindigkeit von Dipol-Dipol-Reaktionen erhält. Mißerfolge beim Versuch der Anwendung von Gl. (37) gehen darauf zurück, daß der Solvens-einfluß als dielektrisches Phänomen behandelt wird und spezifische Solvatationskräfte nicht berücksichtigt werden. Trotzdem wurden in einigen Fällen zufriedenstellende Korrelationen zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Dielektrizitätskonstanten des Solvens erhalten, z.B. für die Menschutkin-Reaktion zwischen Trialkylaminen und Alkylhalogeniden unter Bildung quartärer Tetraalkylammoniumsalze (Lit. 94).

Aus Gl. (37) können wir, da alle anderen Größen experimentell bestimmbar sind, das Dipolmoment des Übergangszustandes berechnen.

Die Molvolumina der Reaktanten erhielten wir aus den Dichten. Daraus berechneten wir die Radien von idealisierten, kugelförmigen Molekülen. Das Molekülvolumen des Übergangszustandes setzten wir gleich der Summe der Reaktantenvolumina minus einem Doppelbindungsinkrement (Lit. 95).

Für die Reaktionen von $O_2(^1\Delta_g)$ mit den offenkettigen und cyclischen Monoolefinen fanden wir einigermaßen lineare Korrelationen mit den $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ - Werten in jeweils acht Lösungsmitteln (Abb. 14 - 22). Die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden liegen im Rahmen der bei solchen Korrelationen auftretenden Unterschiede. Die Werte für Benzol wurden bei der Ermittlung der Geraden durch Ausgleichsrechnung nicht miteinbezogen.

Im Gegensatz zur Korrelation der $\log k_g$ -Werte mit den E_T -Werten fügt sich hier der Wert für Methanol der Geraden.

Die Tab. 17 - 19 enthalten neben den Steigungen auch die Korrelationsfaktoren.

Die Steigung R_2 der resultierenden Geraden wird in Gl. (38) definiert:

$$(38) \quad R_2 = \frac{\Delta \log k_g}{\Delta \left\{ (E - 1) / (2E + 1) \right\}}$$

Sie stellt ein Maß für die Empfindlichkeit des reagierenden Systems gegenüber Änderungen der Dielektrizitätskonstanten des Solvens dar.

Kombination von Gl. (37) mit Gl. (38) und Auflösung nach $\mu_{\ddagger}^2$ ergibt Gl. (39):

$$(39) \quad \mu_{\ddagger}^2 = r_{\ddagger}^3 \left\{ \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) + 2.303 R_2 \cdot k_B \cdot T \right\}$$

(Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ (Debye}^2 \text{ Å}^{-3} \text{ Grad}^{-1})$

Den Tab. 17 - 19 sind die R_2 -Werte zu entnehmen. Aus ihnen wurden zusammen mit den anderen Daten die Dipolmomente der Übergangszustände für die sensibilisierten Hydroperoxidierungen mit Gl. (39) zu

$$\mu_{\ddagger} = 5.5 \text{ D}$$

berechnet.

Können wir eine Aussage über die Polaritätssteigerung während des Aktivierungsprozesses machen? Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir drei Extremfälle diskutieren.

- a) Welches Dipolmoment für den Übergangszustand erwarten wir, wenn wir keinen Solvenseinfluß auf k_9 feststellen?

Wir verwenden Gl. (39) und setzen $R_2 = 0$. Als Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren wählen wir TME und Cyclopenten. Wir erhalten für das Dipolmoment des Übergangszustandes der sensibilisierten Photooxygenierung des offenkettigen Olefins 0 D, für jenes des cyclischen Olefins 1.05 D.

- b) Welches Dipolmoment erwarten wir für eine Perepoxid-Zwischenstufe?

Wir lokalisieren die volle positive Ladung auf das dreibindige, die negative Ladung auf das endständige Sauerstoffatom. Der Abstand zwischen den Ladungszentren beträgt 1.48 Å. Wir wollen alle Bindungsmomente und "lone pair"-Momente des Sauerstoffs sowie eine Delokalisierung der positiven Ladung über den Ring hinweg vernachlässigen. Unter diesen drastischen Vereinfachungen errechneten wir ein Dipolmoment von etwa 7.0 D.

($\mu = e \cdot l$; $e = 4.82 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einheiten)

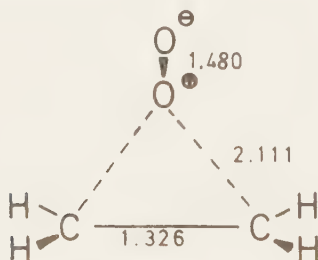


Abb.12 Perepoxid: Bindungslängen in Å

- c) Wie groß wäre das Dipolmoment für eine zwitterionische Zwischenstufe?

In Abb. 13 sind die für den Übergangszustand durch MINDO/3-Berechnungen ermittelten Bindungslängen in Å angegeben (Lit. 96).

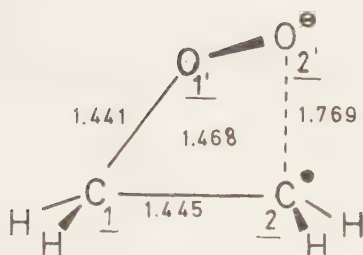


Abb. 13. 1,4 Dipol: Bindungslängen in Å

Wir lokalisieren die volle positive Ladung auf den Kohlenstoff C_2 , die volle negative Ladung auf den endständigen Sauerstoff $O_{2'}$. Alle Bindungsmomente und "lone pair"-Momente des Sauerstoffs wollen wir nicht beachten. Die Abschätzung des Ladungsmoments des hypothetischen Zwitterions aus Ethylen und Singulett-Sauerstoff ergibt bei einem Ladungsabstand von $1.77 \text{ \AA}$ den Wert 8.1 D.

Der experimentell ermittelte Wert des Dipolmoments des Übergangszustandes beträgt etwa zwei Drittel des Wertes des Zwitterions. Diese Zahlen finden wir vernünftig, da die vollständige Ladungstrennung der zwitterionischen Spezies im Übergangszustand noch nicht erreicht ist.

Bei einem "ideal-synchronen" Prozeß (gleiche Stärke der neuen C-O- und O-H-Bindung im Übergangszustand) sollte $\mu_{\ddagger}$ zwischen 0 und 1 D (s. S. 84) liegen. Das Dipolmoment des Übergangszustandes ist um etwa 3.5 D größer als das des Hydroperoxids. Wir müssen daher annehmen, daß während des Aktivierungsprozesses Ladungen auftreten. Die Bildung eines Zwitterions können wir nicht ausschließen; die Ergebnisse sprechen nicht dagegen.

Lösungsmittel	E_T (kcal/mol)	$\frac{(E - 1)}{(2E + 1)}$	2,3-Dimethyl-buten-2 + $O_2(\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^6$	k_{rel}	2-Methyl-buten-2 + $O_2(\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^5$	k_{rel}	cis-Hepten-2 + $O_2(\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^4$	k_{rel}
CCl_4	32.5	0.222	0.21	= 1	0.22	= 1	0.28	= 1
CS_2	32.6	0.258	0.45	2.1	0.46	2.1	0.36	1.3
C_6H_6	34.5	0.232	5.24	24.9	4.16	18.9	2.48	8.8
$CHCl_3$	39.1	0.356	3.13	14.9	2.77	12.6	5.04	18.0
C_5H_5N	40.2	0.441	6.35	30.2	8.82	40.1	2.67	9.5
CH_2Cl_2	41.1	0.420	1.54	7.3	1.34	6.1	0.96	3.4
$(CH_3)_2CO$	42.2	0.465	8.72	41.5	8.94	40.6	8.15	29.0
CH_3CN	46.0	0.480	3.97	18.9	8.33	37.9	7.30	26.1
CH_3OH	55.5	0.477	13.00	61.9	11.00	50.0	13.20	47.1
$R_1 = \Delta \log k_9 / \Delta E_T$		0.102			0.115		0.106	
r_1 (Korrelationsfaktor, E_T)		0.84			0.88		0.86	
$R_2 = \Delta \log k_9 / \Delta \frac{(E - 1)}{(2E + 1)}$		5.746			6.181		5.490	
r_2 (Korrelationsfaktor, $\frac{(E - 1)}{(2E + 1)})$		0.92			0.94		0.87	

Tab. 17. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_9 der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf einfache Monoolefine bei 13°C. (k_9 in l/mol sec)

Lösungsmittel	E_T (kcal/mol)	$\frac{-(E-1)}{(2E+1)}$	1.2-Dimethylcyclo- hexen-1 + $O_2(^1\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^6$ k_{rel}	Methylcyclohex- en-1 + $O_2(^1\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^5$ k_{rel}	Cyclohexen + $O_2(^1\Delta_g)$ $k_9 \cdot 10^4$ k_{rel}	
CCl_4	32.5	0.222	0.08	0.04	0.02	1
CS_2	32.6	0.258	0.08	0.08	0.09	4.2
C_6H_6	34.5	0.232	0.99	0.94	0.37	17.7
$CHCl_3$	39.1	0.356	0.32	0.83	0.60	28.8
C_5H_5N	40.2	0.441	1.78	1.04	1.10	52.4
CH_2Cl_2	41.1	0.420	0.57	0.42	0.29	13.5
$(CH_3)_2CO$	42.2	0.465	1.37	1.65	1.73	82.4
CH_3CN	46.0	0.480	1.37	1.62	0.90	42.8
CH_3OH	55.5	0.477	3.86	4.02	2.67	127.1
$R_1 = \Delta \log k_9 / \Delta E_T$		0.105		0.119	0.116	
r_1 (Korrelationsfaktor, E_T)		0.91		0.92	0.85	
$R_2 = \Delta \log k_9 / \Delta \frac{(E-1)}{(2E+1)}$		5.95		6.47	6.11	
r_2 (Korrelationsfaktor, $\frac{(E-1)}{(2E+1)}$)		0.96		0.94	0.92	

Tab. 18. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_9 der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Cyclohexene bei 13°C. (k_9 in l/mol sec)

Lösungsmittel	E_T (kcal/mol)	$\frac{(\xi - 1)}{(2\xi + 1)}$	1.2-Dimethylcyclopenten-1 + O_2 (Δ_g) $k_9 \cdot 10^6 \quad k_{rel}$	Methylcyclopenten-1 + O_2 (Δ_g) $k_9 \cdot 10^5 \quad k_{rel}$	Cyclopenten + O_2 (Δ_g) $k_9 \cdot 10^4 \quad k_{rel}$
CCl_4	32.5	0.222	0.18	0.12	0.12
CS_2	32.6	0.258	1.6	0.24	0.25
C_6H_6	34.5	0.232	16.6	0.33	0.27
$CHCl_3$	39.1	0.356	5.8	0.21	1.7
C_5H_5N	40.2	0.441	24.1	5.74	47.8
CH_2Cl_2	41.1	0.420	0.73	1.22	10.2
$(CH_3)_2CO$	42.2	0.465	3.50	6.87	57.2
CH_3CN	46.0	0.480	4.01	5.56	46.3
CH_3OH	55.5	0.477	9.52	9.22	76.8
					22.10
					184.2

$$R_1 = \Delta \log k_9 / \Delta E_T$$

$$r_1 \text{ (Korrelationsfaktor, } E_T)$$

$$R_2 = \Delta \log k_9 / \Delta \frac{(\xi - 1)}{(2\xi + 1)}$$

$$r_2 \text{ (Korrelationsfaktor, } \frac{(\xi - 1)}{(2\xi + 1)})$$

$$0.099$$

$$0.127$$

$$0.136$$

$$0.871$$

$$0.920$$

$$5.64$$

$$7.19$$

$$7.30$$

$$0.926$$

$$0.93$$

$$0.94$$

Tab. 19. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_9 der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Cyclopentene bei 13°C. (k_9 in l/mol sec)

	2,3-Dimethyl-buten-2 + $O_2(^1\Delta_g)$	2-Methyl-buten-2 + $O_2(^1\Delta_g)$	cis-Hepten-2 + $O_2(^1\Delta_g)$
Steigung R_2 nach Gl. (39)	5.75	6.18	5.50
μ ($O_2(^1\Delta_g)$) in D	0	0	0
Molvolumen O_2 in cm^3	28.1	28.1	28.1
r_{O_2} in Å	2.23	2.23	2.23
μ Olefin in D	0	0.92	0.60
Molvolumen Olefin in cm^3	118.9	105.9	138.7
r_{Olefin} in Å	3.61	3.48	3.80
Molvolumen $\ddot{O}_2$ in cm^3	144.0	131.0	163.0
$r_{\ddot{O}_2}$ in Å	3.85	3.73	4.01
$\mu_{\ddot{O}_2}$ in D nach Gl. (39)	5.46	5.40	5.70

Tab. 20. Zur Berechnung der Dipolmomente $\mu_{\ddot{O}_2}$ der Übergangszustände der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf einfache Monoolefine.

	1.2-Dimethylcyclohexen-1 + O ₂ (Δ_g^1)	Methylcyclohexen-1 + O ₂ (Δ_g^1)	Cyclohexen + O ₂ (Δ_g^1)
Steigung R ₂ nach Gl. (39)	5.95	6.47	6.11
$\mu_{O_2(\Delta_g^1)}$ in D	0	0	0
Molvolumen O ₂ in cm ³	28.1	28.1	28.1
r _{O₂} in Å	2.23	2.23	2.23
μ_{Olefin} in D	0	0.95	0.76
Molvolumen Olefin in cm ³	133.4	118.7	101.4
r _{Olefin} in Å	3.75	3.60	3.42
Molvolumen ÜZ in cm ³	159	144	127
r _{ÜZ} in Å	3.98	3.85	3.70
$\mu_{\ddagger ÜZ}$ in D nach Gl. (39)	5.84	5.88	5.37

Tab. 21 Zur Berechnung der Dipolmomente $\mu_{\ddagger}$ der Übergangszustände der photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Cyclohexene.

	1.2-Dimethylcyclopenten-1 + $O_2(^1\Delta_g)$	Methylcyclopenten-1 + $O_2(^1\Delta_g)$	Cyclopenten + $O_2(^1\Delta_g)$
Steigung R_2 nach Gl. (39)	5.64	7.19	7.30
$\mu_{O_2(^1\Delta_g)}$ in D	0	0	0
Molvolumen O_2 in cm^3	28.1	28.1	28.1
r_{O_2} in Å	2.23	2.23	2.23
μ_{Olefin} in D	0	0.95	0.93
Molvolumen Olefin in cm^3	120.7	105.1	88.1
r_{Olefin} in Å	3.63	3.47	3.27
Molvolumen $\dot{U}Z$ in cm^3	145.8	130.2	113.2
$r_{\dot{U}Z}$ in Å	3.87	3.72	3.55
$\mu \neq \dot{U}Z$ in D nach Gl. (39)	5.45	5.92	5.55

Tab. 22 Zur Berechnung der Dipolmomente $\mu \neq$ der Übergangszustände der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Cyclopentene.

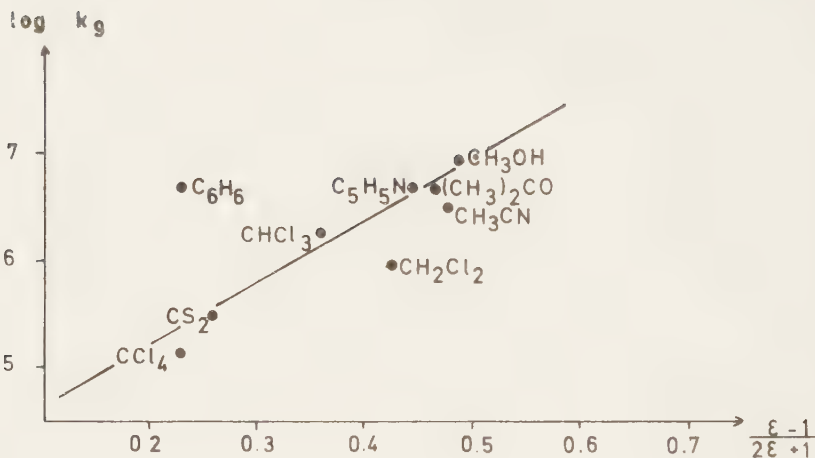


Abb.14 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 2,3-Dimethylbuten-2 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels

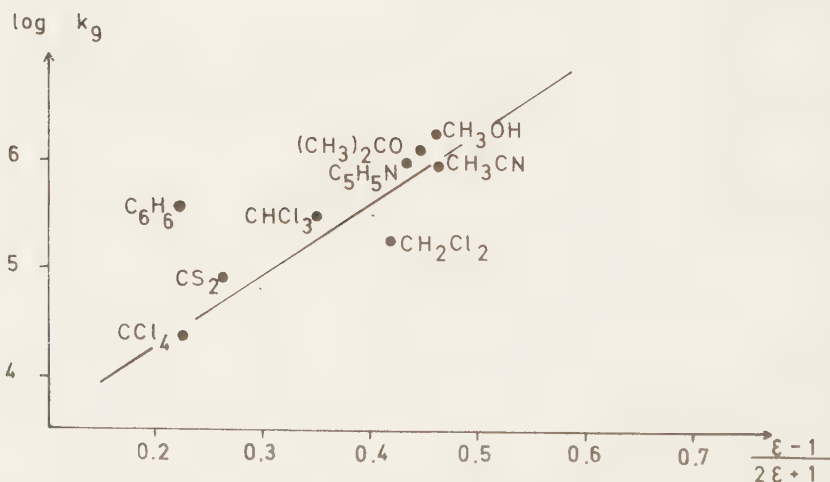


Abb 15 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

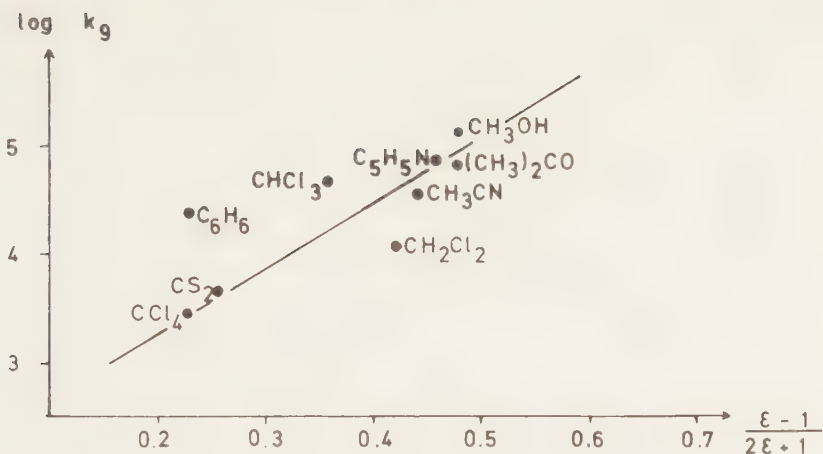


Abb. 16 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von cis-Hepten-2 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

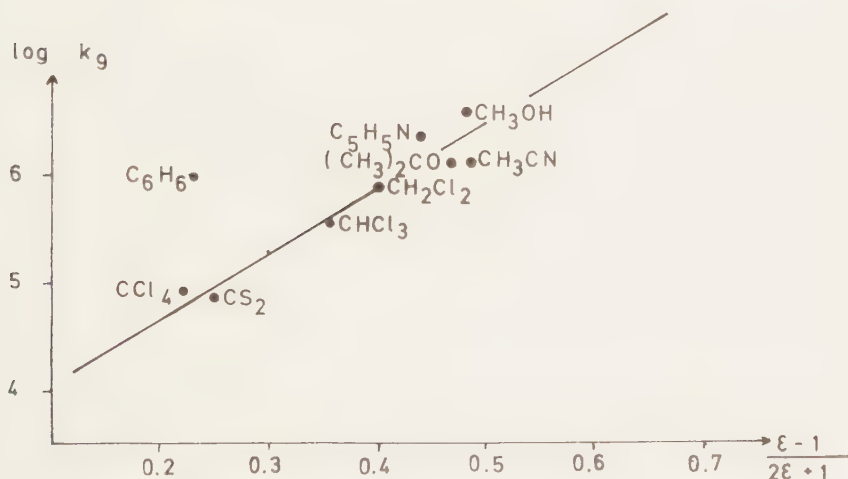


Abb. 17 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 1,2-Dimethylcyclohexen-1 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

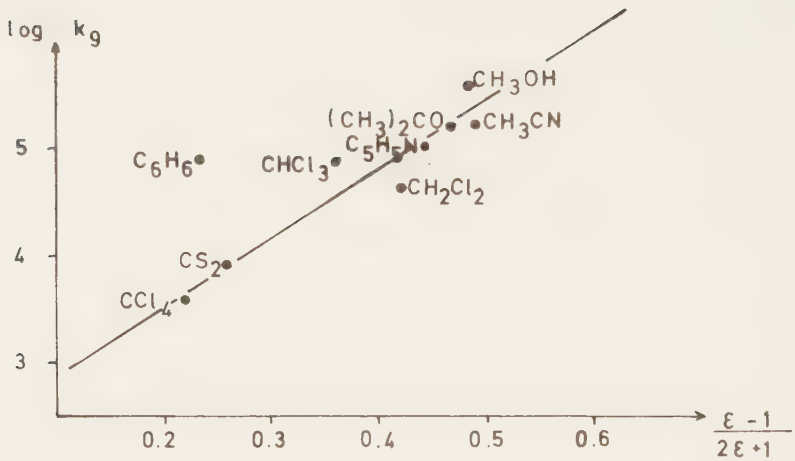


Abb 18 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 1-Methylcyclohexen-1 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

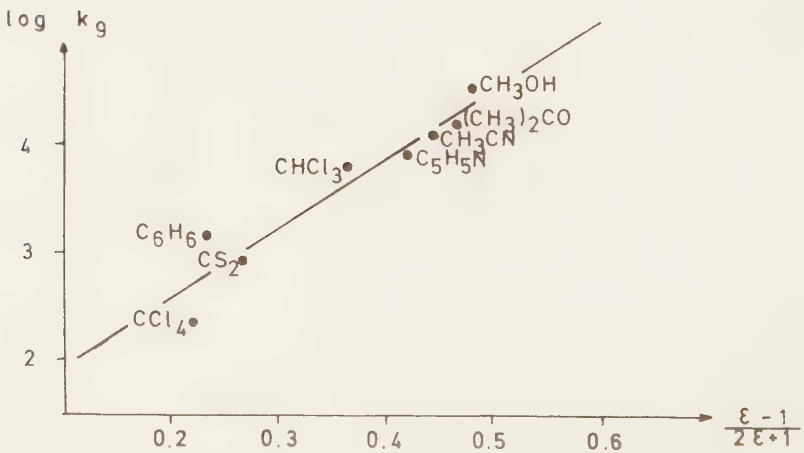


Abb.19 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von Cyclohexen zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

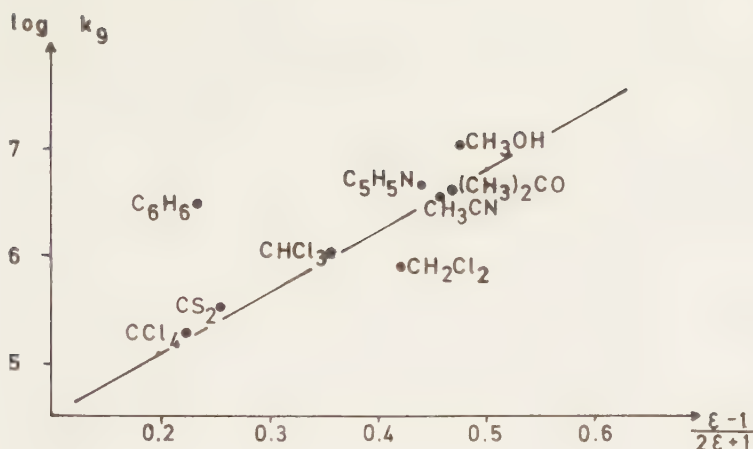


Abb. 20 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 1,2 - Dimethyl - cyclopenten - 1 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

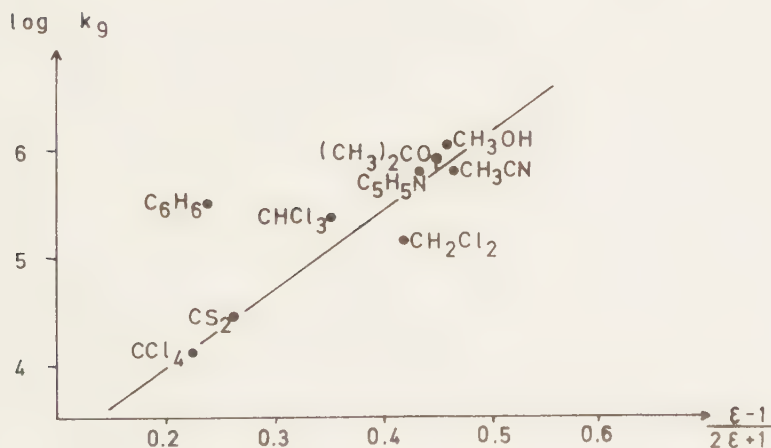


Abb. 21 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von 1-Methylcyclopenten - 1 zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

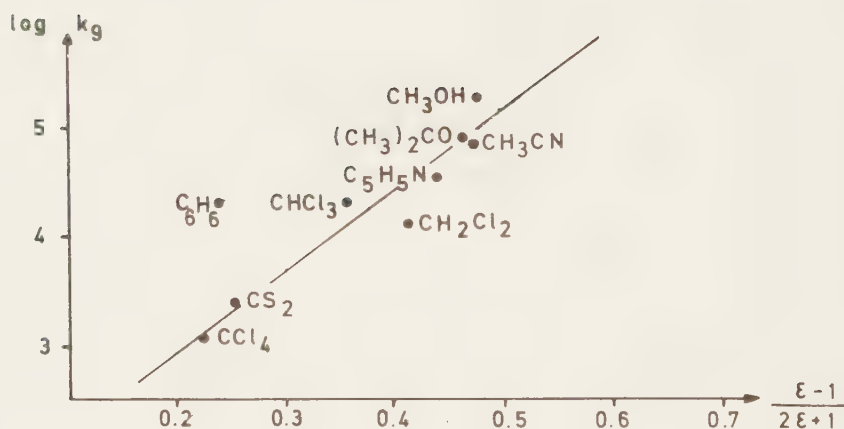


Abb.22 Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($\log k_g$) der photosensibilisierten Oxygenierung von Cyclopenten zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

II.2.4. Abschließende Diskussion zum Mechanismus der En-Reaktion.

II.2.4.1. Kurze Übersicht über die experimentellen Befunde.

Stichpunktartig seien die experimentellen Befunde zusammengefaßt:

- a) Elektronische Effekte bestimmen den Eintritt des $O_2(^1\Delta_g)$ bei Polyolefinen.
- b) Die Konformationen allylständiger Wasserstoffatome bestimmen die Regiospezifität des $O_2(^1\Delta_g)$ -Angriffs in offenkettigen und cyclischen Monoolefinen und können einen stereospezifischen Angriff auf cyclohexenoide Systeme bewirken.
- c) Raumerfüllende Gruppen können eine Seite der C=C-Doppelbindung eines Cycloolefins gegen den $O_2(^1\Delta_g)$ -Angriff abschirmen und somit den stereospezifischen Verlauf der En-Reaktion bedingen. Sie können auch zur Regiospezifität der Hydroperoxidierung beitragen.
- d) Die kleine Aktivierungsenergie im Vergleich zur hohen Exothermizität der Reaktion spricht für einen frühen Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate und für einen Reaktanten-ähnlichen Übergangszustand (Hammond-Prinzip).
- e) Die kleinen primären Isotopieeffekte deuten an, daß im Übergangszustand die Wasserstoffübertragung auf den Sauerstoff nur schwach entwickelt ist.
- f) Die negativen Aktivierungsentropien lassen einen einstufigen Prozeß wahrscheinlich erscheinen.
- g) Die positive Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Solvenspolarität spricht für das Auftreten von Partiaalladungen im Aktivierungskomplex. Der Wert für $\mu_\ddagger$ ist zwar erheblich größer als der für das Ladungsmoment des Hydroperoxids, jedoch wesentlich kleiner als derjenige für das Ladungsmoment des Peroxids oder einer zwitterionischen Spezies.

Auch die Verminderung der Aktivierungsenergie und damit verbunden die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von der Gasphase in methanolische Lösung ist mit einer erhöhten Ladungstrennung während des Aktivierungsprozesses vereinbar.

II.2.4.2. Ausschluß mechanistischer Alternativen.

a) Reaktionsweg B:

Die O_2 -Übertragung auf Monoolefine mit allylständigen Wasserstoffatomen verläuft stets nach dem Chemismus der En-Reaktion unter obligatorischer Verschiebung der Doppelbindung.

Ausnahmen von diesem Befund existieren nicht.

Die primär erfolgende Ablösung eines Wasserstoffatoms würde zu einem mesomeriestabilisierten Allylradikal führen, so daß durch Reaktion mit Triplett-Sauerstoff Allylhydroperoxide mit und ohne verschobene Doppelbindung entstehen müßten (Lit. 97).

b) Reaktionsweg C:

Gegen die Ausbildung einer biradikalischen Zwischenstufe durch C-O-Bindungsknüpfung lassen sich folgende Argumente anführen: Radikalfänger, wie z.B. 2.6-Di-tert.-Butylkresol, inhibieren die Reaktion nicht. Cis-trans-Isomerisierungen in der Olefin-komponente werden nicht beobachtet. Es treten keine Markovnikov-dirigierenden Effekte auf.

c) Reaktionsweg E:

Diese mechanistische Alternative scheidet aus, da die sich aus der Dioxetan-Zwischenstufe ableitenden Sekundärprodukte nicht gefunden werden.

d) Reaktionswege A, D und F:

Diese drei Reaktionswege bilden den Gegenstand ständiger kon-

troverser Diskussionen. Viele Autoren bevorzugen den Einstufenmechanismus über einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand. Ein zweifelsfreier Beweis für den konzertierten Reaktionsverlauf steht jedoch aus. Theoretische Betrachtungen [SCF CNDO/2-Methode: Lit. 98, 99, 100; MINDO/3-Berechnungen: Lit. 101] geben einem Zweistufenmechanismus mit einer Perepoxid-Zwischenstufe den Vorzug. Das experimentelle Material hingegen ist stets in Einklang mit der Hypothese einer konzertierten En-Reaktion zu bringen, nicht aber mit der Annahme einer Perepoxid-Zwischenstufe (Lit. 54).

Vereinbar mit den in Kap. II.2.3. diskutierten Ergebnissen sind die drei Energieprofile der Abb. 23.

Im Übergangszustand (s. auch Kap. II.3.2.; S. 103; Lit. 54) besteht zwischen C_1 der Olefin-Komponente und O_1 , des Singulett-Sauerstoffs bereits eine starke Bindungsbeziehung, zwischen C_2 und O_1 , und zwischen dem allylständigen Wasserstoff und O_2 , treten hingegen nur schwache Wechselwirkungen auf, wie in Abb. 23 angedeutet. Nach Durchlaufen des Übergangszustandes kann das En-Produkt direkt (Energieprofil I) oder über eine Perepoxid-Zwischenstufe (Energieprofil II) gebildet werden. Die positive Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Solvenspolarität gibt einen Hinweis, daß im Übergangszustand Partialladungen auftreten, läßt jedoch keine Unterscheidung zwischen einem einstufigen Verlauf und einem Zweistufenprozeß mit einer Perepoxid-Zwischenstufe zu. Nehmen wir an, daß sich die Aktivierungskomplexe der ersten Stufe des Zweistufenprozesses und des Einstufenprozesses nur geringfügig in Struktur und Polarität unterscheiden, und setzen wir noch voraus, daß der erste Schritt der Zweistufenreaktion mit der Perepoxid-Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist, dann sollten die Solvenseffekte für beide Reaktionen in Richtung und Ausmaß ähnlich sein.

Das 1.4-dipolare Zwischenprodukt bildet eine Zwischenstufe auf dem Weg zum Hydroperoxid (Energieprofil III der Abb. 23). Im Energieprofil ist die Delle der Zwischenstufe von Energiebarrieren gleicher Höhe für die Dissoziation in die Reaktanten und für die Bildung des En-Produkts umgeben. Wir nehmen an, daß im unpolaren Solvens die Bildung des 1.4-Dipols reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend ist und die dipolare Zwischenstufe rasch und irreversibel zum En-Produkt reagiert. Im polaren Solvens werden die Energieberge abgesenkt und die Zwischenstufe stabilisiert. (Der Abstand zwischen der durchgezogenen und der gestrichelten Linie in Abb. 23 entspricht dem Energiegewinn durch Solvation). Der von den Edukten ausgehende Energieberg ist jedoch immer noch größer als die von der dipolaren Zwischenstufe ausgehenden Aktivierungsberge, so daß die Erniedrigung des ersten Energieberges eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Ein 1.4-Zwitterion ist bei der En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ noch nie isoliert worden. Vermutlich ist die Zwischenstufe von so kleinen Energiewällen eingerahmt, daß eine Isolierung ausgeschlossen ist.

Abschließend wollen wir festhalten, daß aufgrund der geringen Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwischen den Alternativen nicht entschieden werden kann.*

* Betrachten wir z.B. die Halogenaddition an C=C-Doppelbindungen. Aus zwei elektroneutralen Molekülen entsteht ein stark dipolarer Aktivierungskomplex, was eine beachtliche Reaktionsbeschleunigung in polaren Lösungsmitteln zur Folge hat. So nimmt die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Brom-Addition an Penten-1 beim Übergang vom polaren CCl_4 zum polaren H_2O um den Faktor 10^{10} zu. (Lit. 102).

Hingegen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der En-Reaktion von 3-Phenyl-1-p-tolylpropen-1 und Diethyl-azocarbonylat beim Übergang von Cyclohexan zu Nitrobenzol um den Faktor 4 zu. Dies spricht für einen konzertierten Mechanismus mit sechsgliedrigem, isopolaren Übergangszustand (Lit. 103).

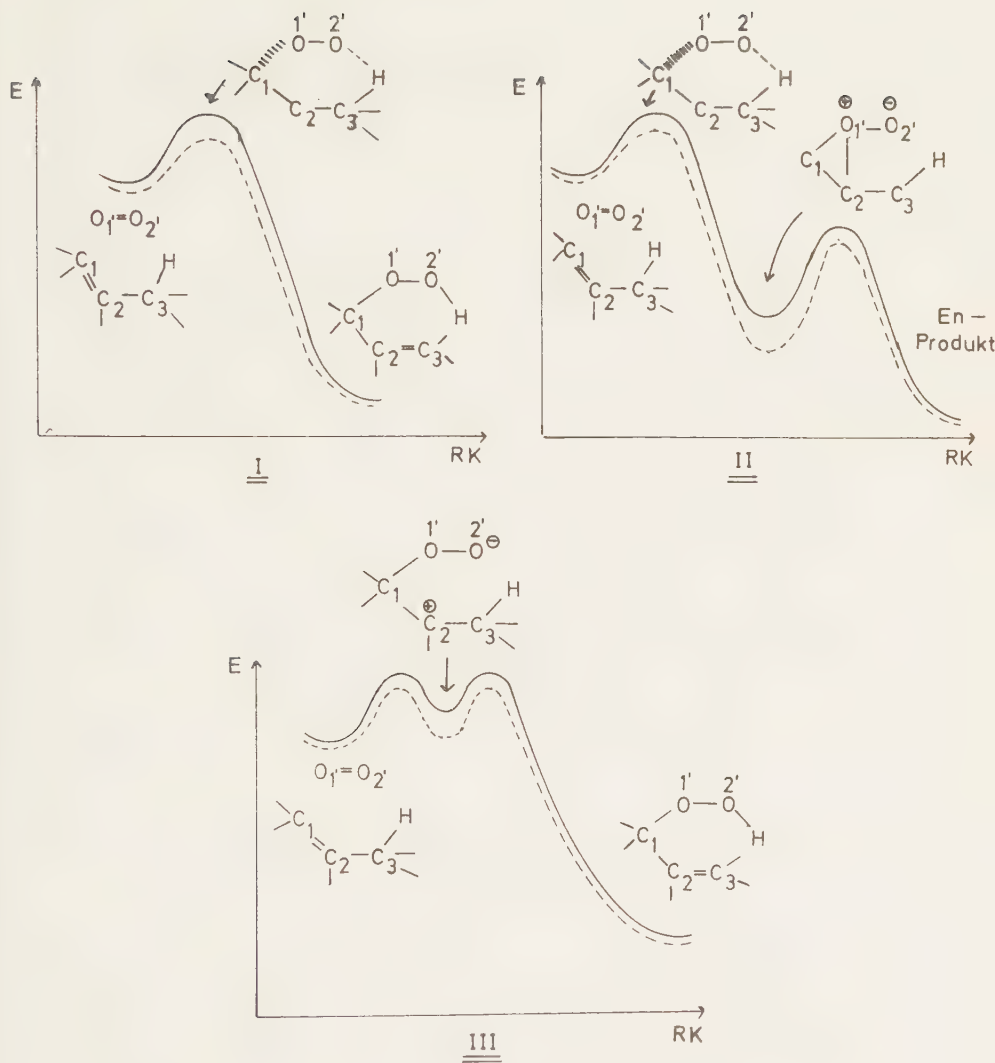


Abb.23 Energieprofil der Hydroperoxidierung.

- I : eine einstufige Reaktion
- II : eine zweistufig polare Reaktion über eine Perepoxid-Zwischenstufe
- III : eine zweistufig polare Reaktion über ein nicht isolierbares Zwitterion

im unpolaren (—) und im polaren (----) Solvens.

II.3. MO-störungstheoretischer Interpretationsversuch der Reaktivität der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher Monoolefine.

II.3.1. Allgemeines.

Die Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln (Lit.104) auf pericyclische Reaktionen gestattet zwar eine Aussage, ob eine Reaktion symmetrie-erlaubt oder symmetrie-verboten ist, macht jedoch keine Angaben über das Reaktivitätsverhalten. Dagegen lassen sich Faktoren, die die Reaktivität der Komponenten bei Cycloadditionen beeinflussen, z.B. elektronische Substituenteneffekte, mit Hilfe des Modells der Wechselwirkung von Grenzorbitalen deuten, dessen Entwicklung auf Fukui (Lit.105) zurückgeht. Diese Methode geht davon aus, daß die Störung, die die Orbitale der Reaktanten in der Anfangsphase der Reaktion aufeinander ausüben, entscheidend für den weiteren Ablauf der Transformation ist. Da Wechselwirkungen zwischen zwei doppelt besetzten Orbitalen keinen Nettogewinn oder Nettoverlust an Energie liefern, sind nur Wechselwirkungen zwischen einem leeren (LUMO) und einem besetzten Orbital (HOMO) zu betrachten.

II.3.2. Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen Singulett-Sauerstoff und einem Monoolefin.

Als Modellolefin wählen wir Propen. In Abb.24 sind die Wechselwirkungen zwischen Propen als nukleophiler En-Komponente und $O_2(^1\Delta_g)$ als elektrophiles Enophil dargestellt (Lit.54). Betrachten wir zunächst die Wechselwirkung zwischen dem LUMO des $O_2(^1\Delta_g)$ und dem HOMO des Propens. Es besteht eine Dreizentrenbindungsbeziehung zwischen C_1 , C_2 und O_1 und eine Wechselwirkung zwischen O_2 und dem allylständigen Wasserstoff an C_3 . Als zweite Wechselwirkung müssen wir diejenige zwischen

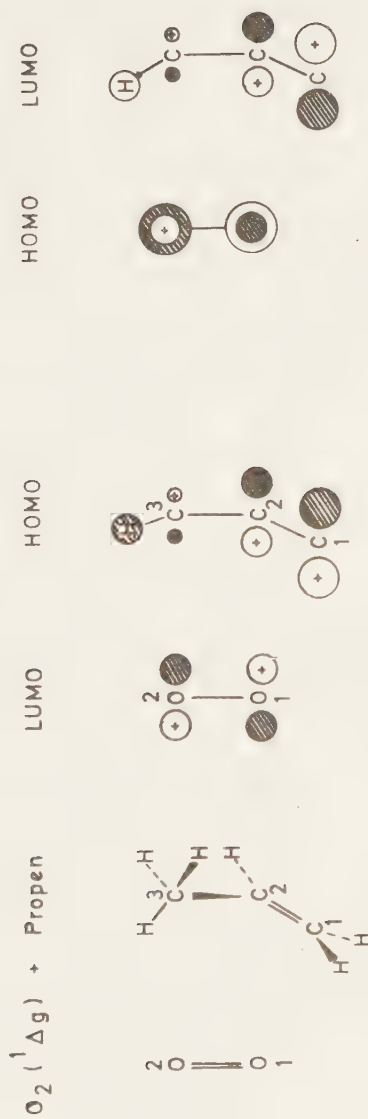


Abb. 24 Wechselwirkung der Grenzorbitale

dem HOMO des $O_2(^1\Delta_g)$ und dem LUMO des Propens in Betracht ziehen. Da die Orbitale des $O_2(^1\Delta_g)$ senkrecht zu den Orbitalen der En-Komponente angeordnet sind, kann hier keine Überlappung stattfinden. Für die Reaktivität der sensibilisierten Hydroperoxidierung ist also ausschließlich die $HOMO_{Olefin} - LUMO(^1O_2)$ -Wechselwirkung verantwortlich.

Der Aktivierungskomplex der 1,3-Cycloaddition des Singulett-Sauerstoffs an das Monoolefin besteht vermutlich aus einer Orientierung der En-Komponente und des $O_2(^1\Delta_g)$ in zwei parallelen Ebenen, wie in Abb. 25 dargestellt.

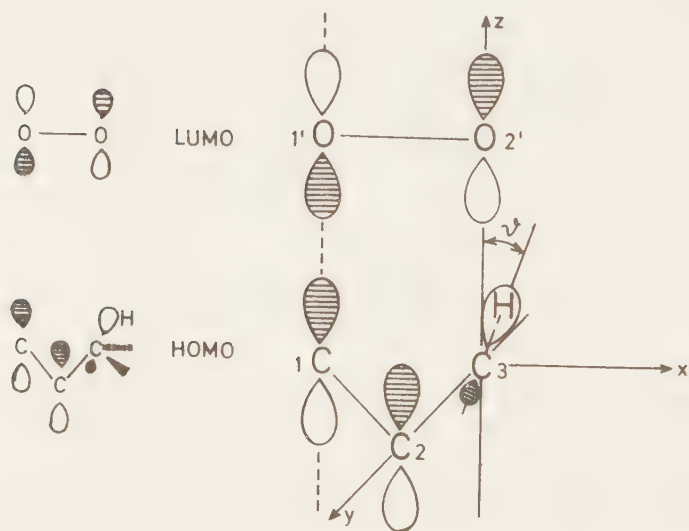


Abb. 25 Aktivierungskomplex der 1,3-Cycloaddition des $O_2(^1\Delta_g)$ an ein Monoolefin mit Allyl-Wasserstoff.

Wir treffen die Anordnung so, daß die y-Koordinate mit der C_2-C_3 -Bindungsachse zusammenfällt. Das in der y-z-Ebene liegende sp^3 -Hybridorbital einer "axialen" C-H-Bindung an C_3 ist stets um den Winkel $\varphi = 19.5^\circ$ gegen die z-Koordinate geneigt. Das allylständige Wasserstoffatom an C_3 kann ferner aus der y-z-Ebene um einen Winkel φ herausgedreht werden; es steht nun "weniger axial". Ist $\varphi = 90^\circ$, so steht es orthogonal zur ursprünglichen Anordnung in der y-z-Ebene: das "äquatoriale" Allylwasserstoffatom an C_3 liegt nun in der y-x-Ebene.

Je "weniger axial" die allylständigen Wasserstoffatome angeordnet sind, desto schlechter sollte im Übergangszustand der 1.3-Cycloaddition die Überlappung des sp^3 -Hybridorbitals an C_3 mit dem p-Orbital an O_2 sein; wir müssen mit einer Reaktivitätsverminderung rechnen. Im PMO-Modell (s. Kap. II.3.3. S. 107) geht dieser Einfluß über die Größe des Resonanzintegrals, das der Überlappung proportional ist, in den Ausdruck für die Stabilisierung ein.

Wir treffen folgende Konvention:

Für jede En-Reaktion, in der ein allylständiges Wasserstoffatom einer frei drehbaren Methylgruppe abgelöst wird, setzen wir $\varphi = 0^\circ$. Für konformativ starre Verbindungen, in denen die Allylwasserstoffatome aus der oben definierten y-z-Ebene herausgedreht sind, gilt dann: $0^\circ < \varphi \leq 90^\circ$.

Wir führen nun folgende Vereinfachung ein:

- Wir ersetzen das in der y-z-Ebene befindliche sp^3 -C-H-Orbital durch ein in der z-Achse liegendes p-Orbital.
- Das um den Winkel φ aus der y-z-Ebene herausgedrehte p-Orbital gliedern wir in einen p_x - und p_y -Anteil auf.

(s. Abb. 26)

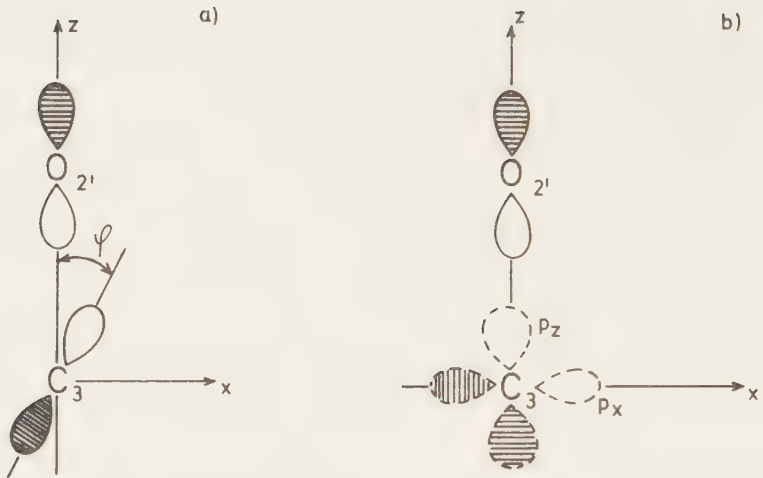


Abb. 26 a) Überlappung zwischen $p_{\text{Sauerstoff}}$ und $p_{\text{C}_3\text{H}}$

b) Aufgliederung des um den φ herausgedrehten

$p_{\text{C}_3\text{H}}$ - Orbitals in einen p_x - und p_z -Anteil.

Es gilt:

$$p_{\text{Sauerstoff}} = p_{z\text{Sauerstoff}}$$

$$p_{\text{C}_3\text{H}} = p_z \cos \varphi + p_x \sin \varphi$$

und damit ergibt sich das totale Überlappungsintegral zu:

$$S_{\text{tot.}} = S(\sigma, \sigma) \cos \varphi$$

(Die Überlappung $p_{z\text{Sauerstoff}} - p_{z\text{C}_3\text{H}}$ führt zu einer σ -Bindung.)

II.3.3. Ableitung des Ausdrucks für die Stabilisierungsenergie.

Nach Fukui (Lit. 105) trägt die Wechselwirkung der Grenzorbitale am meisten zur Stabilisierungsenergie bei. Für die sensibilisierte O_2 -Übertragung auf ein Monoolefin mit allylständigem Wasserstoffatom ergibt sich aus der HMO-Störungstheorie 2. Ordnung für die Energieänderung bei der Bindungsbildung zwischen den Zentren 1 und 3 des Allylsystems (Monoolefin) und den Atomen 1' und 2' des Singulett-Sauerstoffs (s. Abb. 25 S. 104):

$$(40) \Delta E = N' \frac{(c_r \cdot c_s \cdot B_{rs} + c_r' \cdot c_s' \cdot B_{r's'}) \cos \varphi)^2}{IP_{Olefin} - EA(O_2(^1\Delta_g))}$$

Hierin bedeutet:

c = Atomorbitalkoeffizienten

(c_r, c_r') : Atomorbitalkoeffizienten des HOMO (Olefin)

c_s, c_s' : Atomorbitalkoeffizienten des LUMO ($O_2(^1\Delta_g)$)

B = Resonanzintegral

$(B_{rs}$: Resonanzintegral der neuen $\tilde{\sigma}$ -Bindung: C_1-O_1 ,

(siehe S. 106)

Bei der allgemeinen Ableitung könnte auch das p(Sauerstoff)-Orbital gegen die z-Achse um den Winkel θ geneigt sein.

Es gilt dann:

$$p_{C_3-H} = p_z \cos \varphi + p_x \sin \varphi$$

$$p_{Sauerstoff} = p_z \cos \theta + p_x \sin \theta$$

Für das totale Überlappungsintegral gilt:

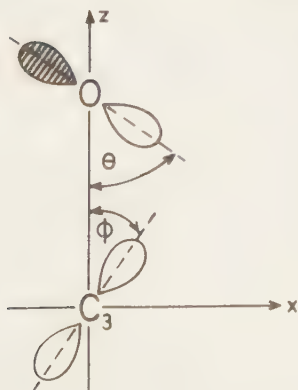
$$S_{tot} = S(\tilde{\chi}, \tilde{\chi}) \sin \varphi \sin \theta + S(\tilde{\zeta}, \tilde{\zeta}) \cos \varphi \cos \theta$$

Für $\theta = 0^\circ$ ergibt sich:

$$p_{Sauerstoff} = p_z$$

Das totale Überlappungsintegral vereinfacht sich zu:

$$S_{tot} = S(\tilde{\zeta}, \tilde{\zeta}) \cos \varphi \quad (\text{Es resultiert eine } \tilde{\sigma} \text{ - Bindung})$$



$\beta_{r's'}$: Resonanzintegral der neuen σ -Bindung: $O_2'^{-H_{Allyl}}$

$N' = 2$ (N' : Zahl der Elektronen in HOMO und LUMO)

IP = Ionisierungspotential = Energie des HOMO_{Olefin}

EA = Elektronenaffinität = Energie des LUMO _{$O_2(^1\Delta_g)$} .

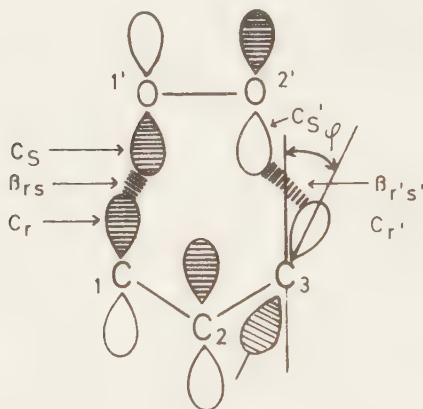


Abb. 27 Atomorbitalkoeffizienten bei der HOMO_{Olefin}-LUMO($O_2(^1\Delta_g)$)-Wechselwirkung

Der Zähler enthält die Produkte der Atomorbitalkoeffizienten c an den Zentren, an denen die neuen Bindungen gebildet werden, zusammen mit dem Resonanzintegral β als Maß für die Stärke der Wechselwirkung. $\beta_{r's'}$ stellt eine Funktion des Winkels dar. Die Störungsgleichung erster Ordnung enthält die "closed-shell"-Repulsionen und Coulomb-Kräfte zwischen den Komponenten. Wir wollen diese Terme bei unserer vereinfachten Betrachtung als konstant ansehen.

Die HOMO-Energien der Olefine können durch experimentell bestimmte Ionisationspotentiale angenähert werden (Koopmans -

Theorem). Die Ionisationspotentiale der Olefine entnehmen wir der Literatur (Lit. 54). Ein Maß für die entsprechende LUMO-Energie des Singulett-Sauerstoffs bietet die Elektronenaffinität. Sie wurde nach folgender Gleichung angenähert:

$$(41) \quad EA^* = EA + h\nu$$

(EA^* : Elektronenaffinität von $O_2(^1\Delta_g)$)

EA : Elektronenaffinität von $O_2(^3\Sigma_g^-)$

$h\nu = 1 \text{ eV}$

(s. Abb. 28)

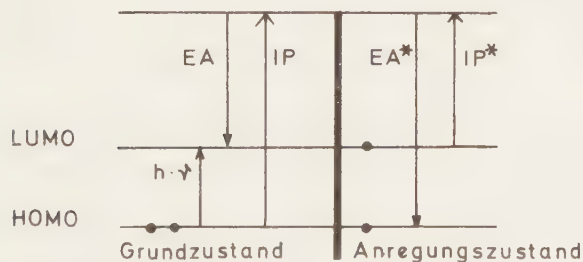


Abb. 28 Zusammenhang zwischen HOMO, LUMO, Elektronenaffinität (EA) und Ionisierungspotential (IP).

Die Elektronenaffinität des Sauerstoffmoleküls im Triplett-Grundzustand beträgt etwa 0.8 eV (Lit.106), die Energie des Singulett-Sauerstoffs $\approx 1 \text{ eV}$. Damit errechnet sich für die Elektronenaffinität für $O_2(^1\Delta_g)$ 1.8 eV.

Wir trafen bereits die Vereinfachung, daß anstelle des sp^3 -Hybridorbitals ein p-Orbital gesetzt wird.

Für die Atomorbitalkoeffizienten sowie für die Resonanzintegrale ergibt sich dann:

$$c_r = c_{r'}, \quad \text{und} \quad c_s = c_{s'}$$

$$\beta_{rs} = \beta_{r's'}$$

so daß der Ausdruck für die Stabilisierungsenergie

$$(42) \quad \Delta E = \frac{2 c_r^2 c_s^2 \beta_{rs}^2 (1 + \cos \varphi)^2}{IP_{\text{Olefin}} - EA_{O_2}(\Delta_g)}$$

lautet.

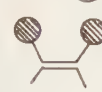
II.3.4. Beziehung von $\log k_g$ zu den Orbitalenergien.

Wir wollen nun ferner vereinfachend annehmen, daß die im Zähler stehenden Atomorbitalkoeffizienten und das Resonanzintegral β unabhängig von der En-Komponente sind. Auch den Winkel φ , der auf das Resonanzintegral β Einfluß nimmt, wollen wir zunächst außer acht lassen. Unter diesen Annahmen ist der Ausdruck ΔE nur noch eine Funktion der Orbitalenergie-Differenzen:

$$(43) \quad \Delta E = \frac{\text{const.}}{IP_{\text{Olefin}} - EA_{O_2}(\Delta_g)}$$

Tab. 23 enthält neben den Ionisierungspotentialen die Brutto- und die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sensibilisierten Hydroperoxidierung in Methanol bei 13°C.

Die nach Gl. (43) definierten reziproken Orbitalenergie-Differenzen ergeben mit $\log k_g(\text{Brutto})$ eine gute lineare Beziehung (Abb. 29) für die offenkettigen Olefine und für die Cyclopentene. Für die Cyclohexene ergibt sich eine davon abweichende, aber ebenfalls lineare Beziehung.

A	IP (ev)	$\frac{1}{\text{IP-EA}}$ (eV^{-1})	k_9 (1/mol sec)	$\log k_9^{\text{br}}$		$k_9^{\text{part.}}$ (1/mol sec)	$\log k_9^{\text{part.}}$		$k_9^{\text{part.}}$ (1/mol sec)	$\log k_9^{\text{part.}}$
	8.30	0.1538	$1.30 \cdot 10^7$	7.114	50 %	$6.50 \cdot 10^6$	6.813	50 %	$6.50 \cdot 10^6$	6.813
	8.60	0.1471	$1.10 \cdot 10^6$	6.041	93 %	$1.02 \cdot 10^6$	6.010			
	9.16	0.1359	$1.32 \cdot 10^5$	5.121	100 %	$1.32 \cdot 10^5$	5.121			
	8.20	0.1563	$3.86 \cdot 10^6$	6.587	11 %	$4.25 \cdot 10^5$	5.628	89 %	$3.44 \cdot 10^6$	6.536
	8.59	0.1473	$4.02 \cdot 10^5$	5.604	54 %	$2.17 \cdot 10^5$	5.337			
	8.95	0.1399	$2.67 \cdot 10^4$	4.427	100 %	$2.67 \cdot 10^4$	4.427			
	8.20	0.1563	$9.52 \cdot 10^6$	6.979	41 %	$3.90 \cdot 10^6$	6.591	59 %	$5.62 \cdot 10^6$	6.749
	8.65	0.1460	$9.22 \cdot 10^5$	5.965	95 %	$8.76 \cdot 10^5$	5.942			
	9.12	0.1366	$2.21 \cdot 10^5$	5.344	100 %	$2.21 \cdot 10^5$	5.344			

Tab. 23 Ionisierungspotentiale, reziproke Orbitalenergieunterschiede, Brutto- und partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf einfache, offenkettige und cyclische Monoolefine.

Fortsetzung von Tab. 23 (S. 111).

A	IP (eV)	$\frac{1}{IP - EA}$ (eV ⁻¹)	k ₉ (1/mol sec)	log k ₉ ^{br.}		k ₉ ^{part.} (1/mol sec)	log k ₉ ^{part.}
	8.30	0.1538	1.30 10 ⁷	7.114	25.0 %	3.25 10 ⁶	6.512
	8.60	0.1471	1.10 10 ⁶	6.041	7.0 %	7.70 10 ⁴	4.886
	9.16	0.1563	3.86 10 ⁶	6.587	44.5 %	1.72 10 ⁶	6.235
	8.20	0.1473	4.02 10 ⁵	5.605	46.0 %	1.85 10 ⁵	5.267
	8.59	0.1563	9.52 10 ⁶	6.979	29.5 %	2.81 10 ⁶	6.448
	8.95	0.1460	9.22 10 ⁵	5.965	5.0 %	4.61 10 ⁴	4.664

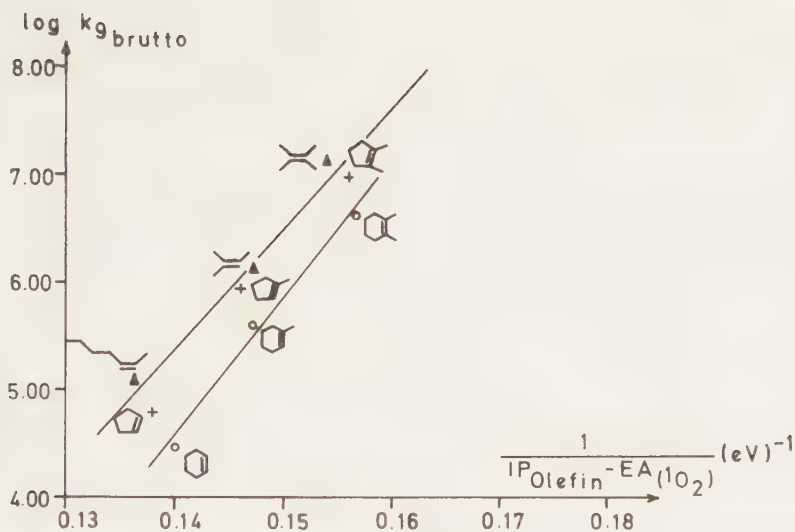


Abb. 29 Korrelation von $\log k_{g \text{ brutto}}$ der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Olefine mit ΔE aus Gl. (43)

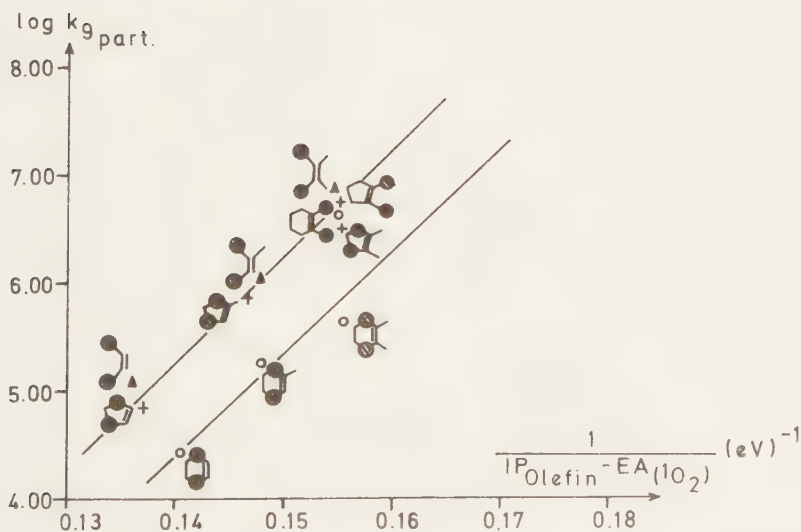


Abb. 30 Korrelation von $\log k_{g \text{ part.}}$ der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Olefine mit ΔE aus Gl. (43)

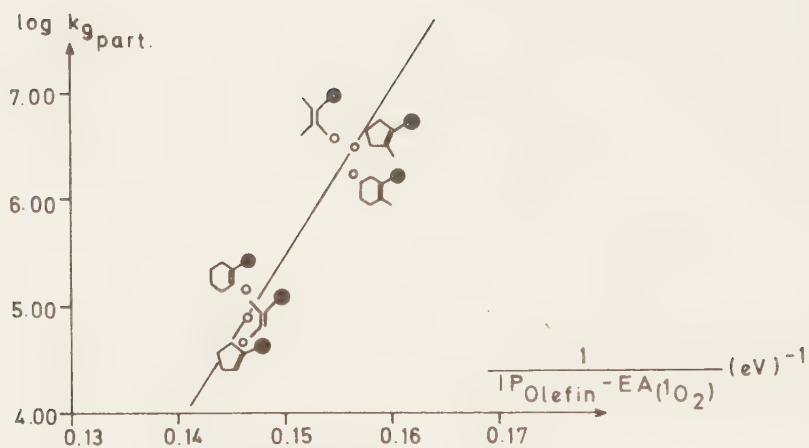
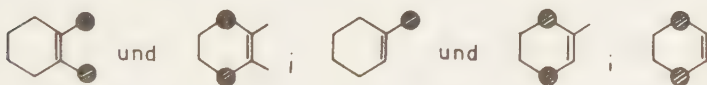


Abb. 31 Korrelation von $\log k_{g \text{ part.}}$ der sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Olefine mit ΔE aus Gl.(43)

Eine annähernd lineare Beziehung erhalten wir auch zwischen den ΔE -Werten und den Logarithmen der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Abb. 30, 31).

Betrachten wir z.B. die Cyclohexen-Reihe:

Die allylständigen Wasserstoffatome, die abstrahiert werden, sind mit einem schraffierten Kreis gekennzeichnet; hierauf beziehen sich die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.



Interessanterweise korrelieren die ΔE -Werte mit den $\log k_9^{\text{part.}}$ -Werten für alle jene offenkettigen und cyclischen Olefine, bei denen

cis-1.2-Dimethyl-olefin-
strukturen

sowie

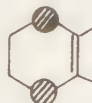
endo-Cyclopenten-
strukturen



vorliegen.

Abgesetzt davon, aber mit praktisch gleichem Anstieg, erfolgt die lineare Korrelierung von ΔE -Werten mit $\log k_9^{\text{part.}}$ -Werten für

endo-Cyclohexen-Strukturen.



(vgl. Abb. 30)

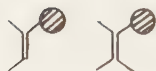
Eine Gerade mit deutlich anderer Steigung erhält man bei der Auftragung von $\log k_9^{\text{part.}}$ für

Trimethyl
ethylene

1-Methylcyclo-
olefine

und

entsprechende
Cycloolefin-
Strukturen.



gegen ΔE .

Offensichtlich sind Systeme wie

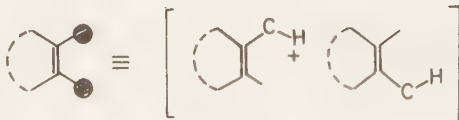


oder



die "Bis-Allyl-Systeme"

z.B.

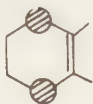


darstellen, erheblich reaktiver als "einfache" Allylsysteme vom Typ:



Im "Bis-Allyl-System" ist offenbar ein bisher noch nicht verstandener "kooperativer" Effekt wirksam; in kürzlich erschienenen Arbeiten berichten Schulte-Elte (Lit.107) und Stephenson (Lit.108) über einen solchen Effekt bei der $O_2(^1\Delta_g)$ -Addition an trisubstituierte offenkettige Monoolefine.

Dies trifft jedoch nicht für das Cyclohexen-System zu:



Die deutliche Reaktivitätsverminderung zeigt das Fehlen eines solchen "kooperativen" Effekts an, was sich mit der Nicht-Äquivalenz der beiden (zueinander cis-ständigen) Allylwasserstoffatome (wie etwa jene in cis-1,2-Dimethylolefin-Systemen oder Cyclopenten-Systemen) deuten läßt.

Liegt das Cyclohexen in der Halbsessel-Konformation vor, so ist ein Allylwasserstoffatom stets quasi-axial, das andere (hierzu cis-ständige) Allylwasserstoffatom stets quasi-äquatorial angeordnet.



(s. Kap. II.2.3.3.; S. 70)

Unseren Betrachtungen von S. 102 bis S. 106 zufolge sollte also der Winkel φ auf die Reaktivität der C-H_{Allyl}-Bindung bei der O₂(¹Δ_g)-Addition einen entscheidenden Einfluß nehmen.

II.3.5. Der Einfluß des Winkels φ auf die Reaktivität der sensibilisierten O₂-Übertragung auf Monoolefine.

Nach Gleichung (42) von S. 110 ist

$$(44) \quad \log k_9^{\text{part}} \approx (1 + \cos \varphi^{\text{part}})^2$$

Durch Delogarithmieren erhalten wir:

$$(45) \quad k_9^{\text{part.}} = A \cdot 10^{(1 + \cos \varphi^{\text{part.}})^2}$$

(A = Proportionalitätskonstante)

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt:

$$(46) \quad k_9^{\text{Brutto}} = \sum_1^p k_9^{\text{part.}} = A \sum_1^p 10^{(1 + \cos \varphi^{\text{part.}})^2}$$

Zwischen dem Verhältnis der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem Verhältnis, in dem die isomeren Hydroperoxide gebildet werden, besteht folgende Beziehung:

$$(47) \quad k_A : k_B = \% A : \% B$$

Mit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9^{Brutto} gilt:

$$(48) \quad \% A = 100 \frac{k_9^{\text{part.}}}{\sum_1^p k_9^{\text{part.}}} = 100 \frac{10^{(1 + \cos \varphi^{\text{part.}})^2}}{\sum_1^p 10^{(1 + \cos \varphi^{\text{part.}})^2}}$$

Bei der Drehung des Allylwasserstoffatoms um den Winkel φ erreicht die Reaktivität folgende Beträge:

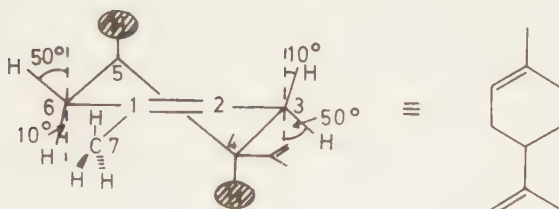
(Die Wertetabelle enthält nur die für unsere folgenden Betrachtungen notwendigen Winkel φ).

φ	$(1 + \cos \varphi)^2$	$\frac{(1 + \cos \varphi)^2}{4}$	$10^{\frac{(1 + \cos \varphi)^2}{4}}$	$(k_9^{\varphi} / k_9^{\varphi=0}) \cdot 100$ %
0	4.000	1.000	10.000	100.00 %
10	3.939	0.985	9.658	96.58 %
30	3.482	0.871	7.422	74.22 %
50	2.699	0.675	4.728	47.28 %

Tab.24

Wir wollen unsere zu Beginn aufgestellte Hypothese überprüfen, indem wir die experimentell ermittelten und die errechneten prozentualen Produktanteile am Isomerengemisch der Hydroperoxide (bzw. der Alkohole) vergleichen.

Betrachten wir die Photooxygenierung des + - Limonens:



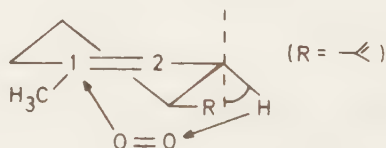
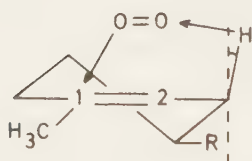
Die Kohlenstoffatome C_1 , C_2 , C_3 und C_6 liegen in einer Ebene. Singulett-Sauerstoff kann sich von oben und von unten dem Doppelbindungssystem nähern. Die sterische Hinderung, die die axialen Wasserstoffatome an C_4 und C_5 (durch eine schraffierte Ellipse gekennzeichnet) auf den ankommenden Singulett-Sauerstoff ausüben, bleibt unberücksichtigt. Der von oben sich nähernde Sauerstoff kann mit C_1 eine Bindungsbeziehung aufnehmen. Zur Bildung des Hydroperoxids steht ihm das quasi-axiale (a') Allylwasserstoffatom an C_3 zur Verfügung. Erfolgt der Angriff des $O_2(^1\Delta_g)$ von oben an C_2 , so können das allylständige, quasi-äquatoriale (e') Wasserstoffatom an C_6 und ein Allylwasserstoffatom der Methylgruppe (an C_7) abgelöst werden.

Die Photooxygenierungsprodukte können auch bei Angriff des Singulett-Sauerstoffs von der unteren Seite des Moleküls an C₁ unter Ablösung des quasi-äquatorialen (e') Allylwasserstoffs an C₃ oder durch Angriff an C₂ unter Abstraktion des quasi-axialen (a') Allylwasserstoffs an C₆ bzw. eines Wasserstoffs an C₇ gebildet werden.

Der Angriff an C_1 und an C_2 erfolgt jeweils mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

Die experimentell ermittelten und die berechneten prozentualen Produktanteile sind tabellarisch zusammengestellt.

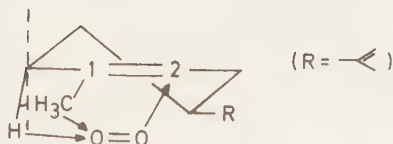
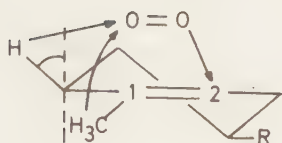
a) Angriff auf C_1 von beiden Seiten des Moleküls:



Produkte	Anteil in % (exp.) (a)	berechneter Anteil in %		
		$\varphi_{(\text{H}_{\text{Allyl}})}$	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	ber. %
	34	10	9.66	29.5
	10	50	4.73	14.5

Tab. 25 (a) Lit. 97

b) Angriff auf C₂ von beiden Seiten des Moleküls:



Produkte	Anteil in % (exp.) (a)	berechneter Anteil in %		
		$\varphi_{(\text{H}_{\text{Allyl}})}$	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	bër. %
	21	0	10.00	16.3
	20	0	10.00	16.3
	5	50	4.73	7.7
	10	10	9.66	15.7

Tab. 26 (a) Lit. 97

Wie nicht anders bei den vorgenommenen Vereinfachungen zu erwarten, stimmen die berechneten prozentualen Anteile der Allylhydroperoxide am Isomerengemisch nicht genau mit den experimentell ermittelten Anteilen überein. Doch wird der Trend eindeutig richtig wiedergegeben.

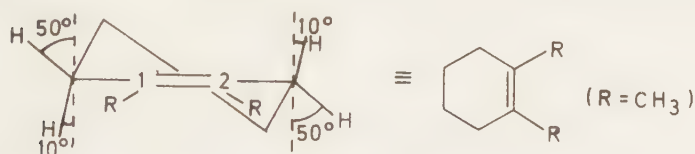
Produkte	Anteil in % (exp.) (a)	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	berechneter Anteil in %		
			Anzahl H	$\frac{(1+\cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	34	10	1	9.66	34.0
	10	50	1	4.73	16.0
	21	0	3	30.00	20.0
	20	0	3	30.00	20.0
	5	50	1	4.73	3.0
	10	10	1	9.66	6.5

Tab. 27 (a) Lit. 97

Berücksichtigt man die Anzahl ablösbarer Allylwasserstoffatome, so erhält man, wie obige Tabelle zeigt, eine bessere Übereinstimmung der errechneten mit den experimentell ermittelten prozentualen Produktanteilen.

Wir führen die gleiche Betrachtung für die sensibilisierte Photooxygenierung des 1.2-Dimethylcyclohexen-1, des Methylcyclohexen-1, des 1.2-Dimethylcyclopenten-1 und des Methylcyclopenten-1 durch. Die folgenden Tab. 28 - 41 bieten einen Vergleich der experimentell bestimmten mit den errechneten prozentualen Anteilen am isomeren Alkoholgemisch.

a) 1.2-Dimethylcyclohexen-1:



Angriff des $O_2(^1\Delta_g)$ auf C_1 von beiden Seiten des Moleküls:
(Dasselbe gilt für den Angriff des $O_2(^1\Delta_g)$ auf C_2).

reduzierte Produkte	berechneter Anteil in %		
	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	$\frac{(1 + \cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	0	10.00	14.54
	10	9.66	14.04
	0	10.00	14.54
	50	4.73	6.88
		<u>34.39 $\approx$ 50 %</u>	

Tab. 28

Reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	berechneter Anteil in %		
		Spalte 4 (Tab. 28)	Zahl d. ÜZ.	% (gesamt)
	89	14.54 -----	4 -----	58.16
	11	14.04 6.88	2 2	41.84

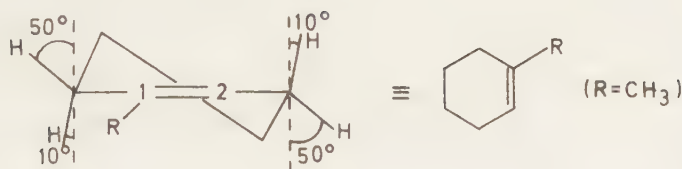
Tab. 29

Berechnung unter Berücksichtigung der Zahl allylständiger Wasserstoffatome:

Reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	berechneter Anteil in %		
			Anzahl H	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	ber. %
	89	0	12	120.00	80.7
	11	10 50	2 2	19.32 9.46	19.3

Tab. 30

b) Methylcyclohexen-1



Angriff des O₂(¹Δ_g) an C₁ von beiden Seiten des Moleküls:

reduzierte Produkte	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	berechneter Anteil in %	
		$\frac{(1+\cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	10	9.66	
	50	4.73	
		<u>14.39</u>	50.00
			14.39 $\cong$ 50 %

Tab. 31

Angriff des O₂(¹Δ_g) an C₂ von beiden Seiten des Moleküls:

reduzierte Produkte	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	berechneter Anteil in %	
		$\frac{(1+\cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	0	10.00	14.54
	50	4.73	6.88
	0	10.00	14.54
	10	9.66	14.04
		<u>34.39</u>	50 %

Tab. 32

Reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	berechneter Anteil in %		
		Spalte 4 (Tab. 32)	Zahl d. ÜZ.	% (gesamt)
	44	14.54	2	29.10
	16	{ 6.88 14.04	1 1	20.90
	40	{ 33.56 16.43	1 1	50.00

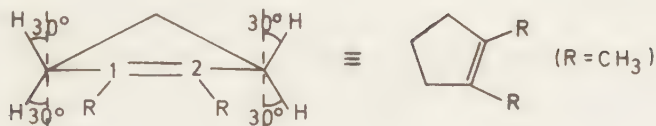
Tab. 33

Berechnung unter Berücksichtigung der Zahl allylständiger Wasserstoffatome:

Reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	berechneter Anteil in %		
			Anzahl H	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	ber. %
	44	0	6	60.00	67.6
	16	10 50	1 1	9.66 4.73	16.2
	40	10 50	1 1	9.66 4.73	16.2

Tab. 34

c) 1.2-Dimethylcyclopenten-1:



Angriff des O₂(¹Δ_g) auf C₁ von beiden Seiten des Moleküls:
(Dasselbe gilt für den Angriff des O₂(¹Δ_g) auf C₂).

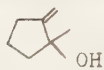
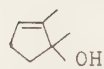
reduzierte Produkte	berechneter Anteil in %		
	$\varphi_{(H_{Allyl})}$	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{10}$	ber. %
	0	10.00	14.35
	30	7.42	10.65
	0	10.00	14.35
	30	7.42	10.65
		<u>34.84 ± 50 %</u>	

Tab. 35

reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	berechneter Anteil in %		
		Spalte 4 (Tab. 35)	Zahl d. ÜZ.	% (gesamt)
	59	14.35	4	57.4
	41	10.65	4	42.6

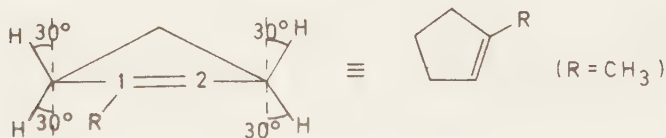
Tab. 36

Berechnung unter Berücksichtigung der Zahl allylständiger Wasserstoffatome:

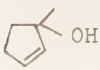
reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	$\varphi(H_{\text{Allyl}})$	berechneter Anteil in % Anzahl H	$\frac{(1+\cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	59	0	12	120.00	80.17
	41	30	4	29.68	19.83

Tab. 37

d) Methylcyclopenten-1:



Angriff des O₂(¹Δ_g) an C₁ von beiden Seiten des Moleküls:

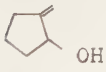
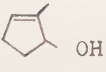
reduzierte Produkte	$\varphi_{(\text{H}_{\text{Allyl}})}$	berechneter Anteil in % $\frac{(1+\cos \varphi)^2}{4}$	ber. %
	30	7.42	50

Tab. 38

Angriff des $O_2(^1\Delta_g)$ auf C_2 von beiden Seiten des Moleküls:

reduzierte Produkte	berechneter Anteil in %		
	φ (H_{Allyl}).	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	ber. %
	0	10.00	14.35
	30	7.42	10.65
	0	10.00	14.35
	30	7.42	10.65
		<u>34.84 $\pm$ 50 %</u>	

Tab. 39

reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	berechneter Anteil in %		
		Spalte 4 (Tab. 39)	Zahl d. ÜZ.	% (gesamt)
	5	14.35	2	28.70
	43	10.65	2	21.30
	52	10.65	2	50.00

Tab. 40

Berechnung unter Berücksichtigung der Zahl allylständiger Wasserstoffatome:

reduzierte Produkte	Anteil in % (exp.)	berechneter Anteil in %			
		$\varphi_{(H_{Allyl})}$	Anzahl H	$\frac{(1+\cos\varphi)^2}{4}$	ber. %
 OH	5	0	6	60.00	66.90
 OH	43	30	2	14.84	16.55
 OH	52	30	2	14.84	16.55

Tab. 41

Bei der Analyse der vorstehenden Tabellen fällt uns folgendes auf:

Bei 1.2-Dimethylcyclohexen-1 läßt sich unter Berücksichtigung der Zahl allylständiger Wasserstoffatome eine bessere Übereinstimmung des theoretischen mit dem experimentellen Wert erzielen. Gerade umgekehrt verhält es sich bei Methylcyclohexen-1 und bei 1.2-Dimethylcyclopenten-1. In beiden Fällen erhalten wir bei Einbeziehung der Zahl ablösbarer Allylwasserstoffatome viel stärkere Abweichungen.

Eine "Verbesserung" bringt also die Berücksichtigung der Zahl der äquivalenten Allylwasserstoffatome nicht. Es ist ohnehin dann nicht gerechtfertigt, die Anzahl äquivalenter, allylständiger Wasserstoffatome (also z.B. 3 H für eine Methylgruppe) zu berücksichtigen, wenn man einen konzertierten Verlauf für die En-Reaktion annimmt: ein axial stehendes endocyclisches Allylwasserstoffatom ist stets ideal für die En-Reaktion angeordnet; von den drei Wasserstoffatomen der Methylgruppe steht jeweils nur ein Allyl-H-Atom zur Ablösung

bereit. Dies bedeutet, daß ein endocyclisches, axiales Allyl-Wasserstoffatom drei Wasserstoffatomen einer Methylgruppe äquivalent ist.

Sehr große Diskrepanzen zwischen berechnetem und experimentellem Wert stellen wir für Methylcyclopenten-1 fest. Dieser Befund kann auf den bereits diskutierten "kooperativen" Effekt (s. S. 116) zurückgeführt werden.

Insgesamt gesehen, geben die Resultate den Trend richtig wieder. Sie zeigen, daß neben der HOMO-Energie des Olefins auch der Winkel des Allylwasserstoffatoms die Reaktivität der En-Reaktion mit $O_2(^1\Delta_g)$ beeinflußt. Dies bedeutet jedoch, daß am Übergangszustand sowohl das olefinische C-Atom als auch die $C-H_{Allyl}$ -Bindung beteiligt sind.

II.3.6. Kritische Anmerkungen zum MO-störungstheoretischen Interpretationsversuch.

Die Ursachen für die z.T. unbefriedigende Übereinstimmung liegen in folgenden drastischen Vereinfachungen:

- a) Im Ausdruck für die Stabilisierungsenergie wird nur die HOMO-LUMO-Wechselwirkung berücksichtigt. Die Wechselwirkungen weiterer besetzter und unbesetzter Molekülorbitale werden nicht beachtet.
- b) Bei der Ableitung des Ausdrucks für die Stabilisierungsenergie haben wir die Atomorbitalkoeffizienten und die Resonanzintegrale gleichgesetzt.
- c) "Closed-shell"-Repulsionen und Coulombkräfte werden nicht berücksichtigt.
- d) Die Orbitalenergien die für den Grundzustand gelten, werden auf den Übergangszustand übertragen.
- e) Über die Exaktheit der Werte für die Ionisierungspotentiale können wir keine Aussage machen.

II.3.7. Anhang: Beziehung von $\log k_9$ zu den Ionisierungspotentialen der Olefine.

Eine lineare Korrelation der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den Ionisierungspotentialen von Olefinen wird erwartet, wenn die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion fällt. Für die En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff liegen hierfür keine experimentellen Beobachtungen vor.

Eine Auftragung der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sensibilisierten Photooxygenierung von einfachen offenkettigen Olefinen und Cyclohexenen gegen die Ionisierungspotentiale der obersten besetzten π -MOs der Akzeptoren wurde von Kearns (Lit. 109) durchgeführt.*

Aus den Abb. 32-33 geht hervor, daß eine sehr gute lineare Korrelation zwischen den $\log k_9^{\text{Brutto}}$ -Werten und den niedrigsten IPs für offenkettige Monoolefine und Cyclopentene besteht. Für die Cyclohexene ergibt sich eine davon deutlich abweichende, aber ebenfalls lineare Beziehung. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die $\log k_9^{\text{part.}}$ mit den IPs der Olefine korreliert (Abb. 34).

Innerhalb einer Olefinreihe sollte die Reaktivität der Ole-

* In einer theoretischen Studie über die 1,2-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Monoolefine zeigte Kearns, daß die Addition verboten ist, sofern eine Aktivierungsenergie vonnöten ist. Da die Größe der HOMO (Olefin) - LUMO (Singulett-Sauerstoff) - Energieseparation in Beziehung zur Größe der Aktivierungsenergie steht, vermutete Kearns, daß die Reaktion ablaufen kann, wenn der Energie-Unterschied klein ist. Übertrifft die Energie des HOMOs die des LUMOs, so sollte die Addition erlaubt sein. Kearns wertet diese gute Korrelation als Beweis für das Auftreten einer Dioxetan-Zwischenstufe. Jedoch können diese Daten alleine einen anderen möglichen Reaktionsmechanismus nicht ausschließen. Noch in derselben Veröffentlichung revidiert er seine Auffassung. Er formuliert die Bildung der Hydroperoxide über eine Pereperoxid-Zwischenstufe.

fine gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ von der Elektronendichte der Doppelbindung abhängen, da die Bildung des Hydroperoxids durch einen elektrophilen Angriff des Singulett-Sauerstoffs auf die Doppelbindung eingeleitet wird. Durch den + I-Effekt der Alkylgruppen wird das π -Orbital elektronenreicher; die zunehmende Elektronenrepulsion erniedrigt das Ionisierungspotential der Doppelbindung; es muß also weniger Energie aufgewandt werden, um ein Elektron zu entfernen.

Wir können deutlich erkennen, daß innerhalb einer Olefinreihe die Reaktivität der Alkene gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ den unterschiedlichen Elektronendichten entsprechend abgestuft ist.

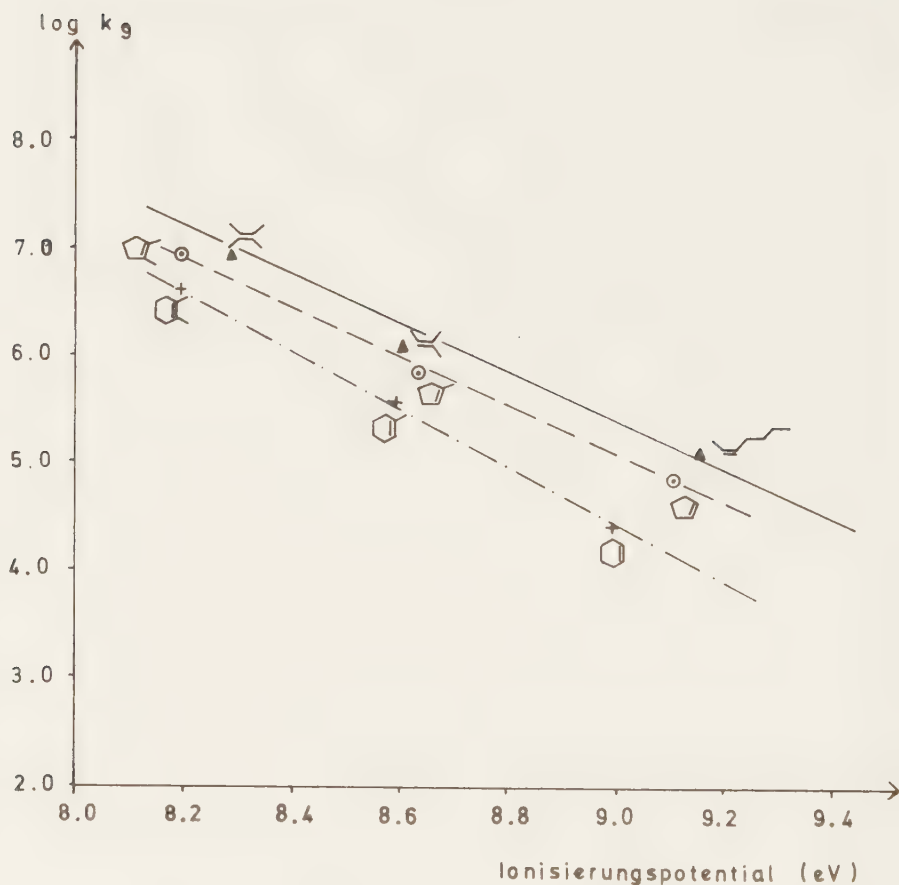


Abb.32 Beziehung zwischen $\log k_g$ der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher Olefine bei $13 \pm 0.5^\circ \text{C}$ und den niedrigsten Ionisierungspotentialen der Olefine in Methanol. (Sensibilisator: polymeres Rose Bengal)

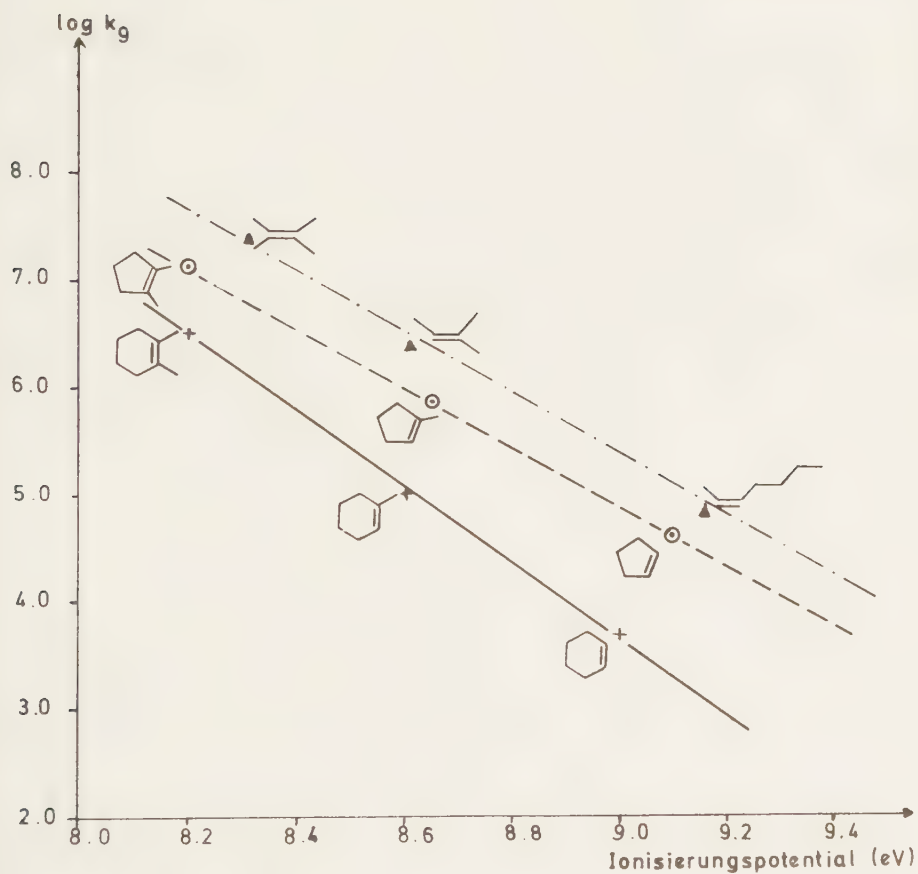


Abb.33 Beziehung zwischen $\log k_g$ der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher Olefine bei $13 \pm 0.5^\circ \text{C}$ und den niedrigsten Ionisierungspotentialen der Olefine in Methanol. (Sensibilisator: Rose Bengal gelöst)

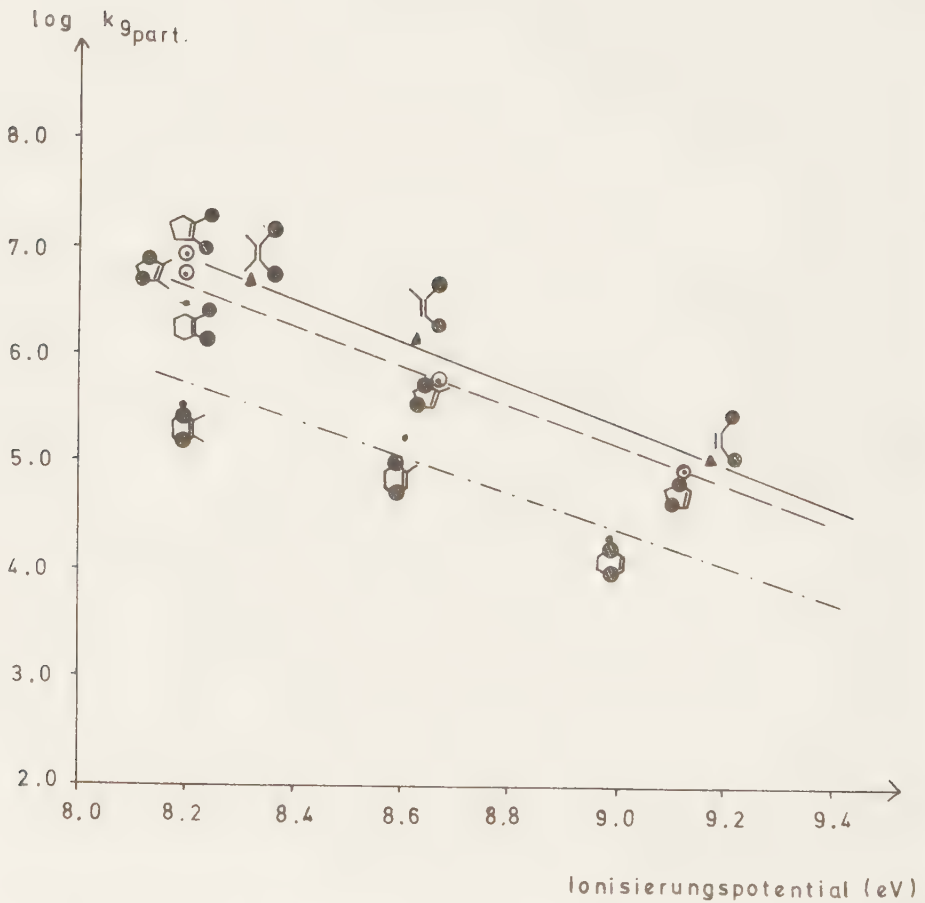


Abb. 34 Beziehung zwischen $\log k_{gpart.}$ der photosensibilisierten Oxygenierung einfacher Olefine bei $13 \pm 0.5^\circ \text{C}$ und den niedrigsten Ionisierungspotentialen der Olefine in Methanol. (Sensibilisator: polymeres Rose Bengal)

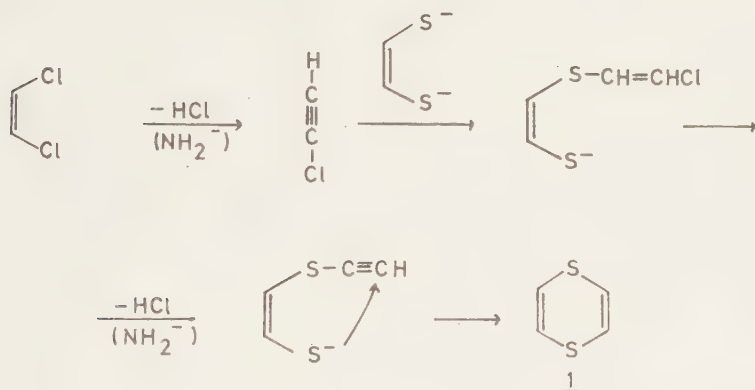
II.4 Zur Chemie von 1.4-Dithiinen.

II.4.1. Einleitung und Problemstellung.

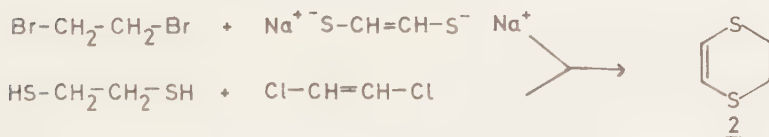
Die thermische Chemie von 1.4-Dithiinen war in den letzten zwei Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die verschiedenen Synthesemöglichkeiten für 1.4-Dithiine bildeten das Schwergewicht. Erwähnt seien die Arbeiten von Parham (Lit. 110) und Schroth (Lit. 111). Andere Forschungsgruppen versuchten eine Erklärung für die Stabilität und das eigenartige Reaktionsverhalten von 1.4-Dithiinen auf quantenmechanischer Basis zu geben (Lit. 112). Über das photochemische Verhalten von 1.4-Dithiinen war zu Beginn dieser Arbeit nichts bekannt. Auch die Eignung von 1.4-Dithiinen als Reaktionspartner bei thermischen und photochemischen Additions- und Cycloadditionsreaktionen zu fungieren, fand bisher keine Beachtung.

Die Aufgabe bestand zunächst darin, die Reaktivität der 1.4-Dithiine im elektronisch angeregten Zustand gegenüber aktivierten Mehrfachbindungen kennenzulernen. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß 1.4-Dithiine bei Belichtung zu einem Cyclodimerisationsprodukt reagierten, aber mit olefinischen und acetylenischen Reaktionspartnern keine Cycloaddukte bildeten. Weiterhin beobachteten wir, daß 1.4-Dithiine gegenüber Sauerstoff in Gegenwart von Licht empfindlich waren. Diese enttäuschenden Ergebnisse der Photochemie von 1.4-Dithiinen veranlaßten uns, die thermische Chemie dieser Verbindungsklasse zu untersuchen. Doch auch hier blieben die Resultate hinter unseren Erwartungen weit zurück. Lediglich gegenüber sehr aktiven Dienen verhielt sich 1.4-Dithiin reaktiv.

Entbenzylierung des cis-Dibenzylethylen-dithioethers erhaltenen Dinatriumsalzes des cis-Dimercaptoethylens in einer zweimaligen Eliminierungs-Additionsfolge zu 1 reagiert.

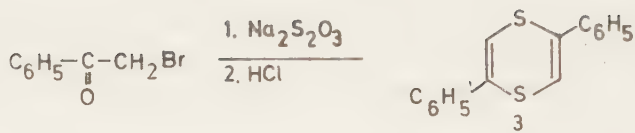


Sowohl aus Dinatrium-cis-dimercaptoethylen und 1.4-Dibromethan als auch aus Ethan-1.2-dithiol und cis-1.2-Dichloroethylen läßt sich unter denselben Reaktionsbedingungen 2 darstellen.



2.5-Diphenyl-1.4-dithiin(3).

Die im wesentlichen von Baker und Barkenbus (Lit. 114) übernommene Darstellungsmethode von 3 geht von Phenacylbromid aus, das mit Natriumthiosulfat in das Bunte-Salz überführt wird. Das durch saure Hydrolyse entstandene Mercaptan läßt sich unter den Reaktionsbedingungen nicht isolieren, sondern bildet durch spontane Selbstkondensation 3 in 75 %iger Ausbeute.



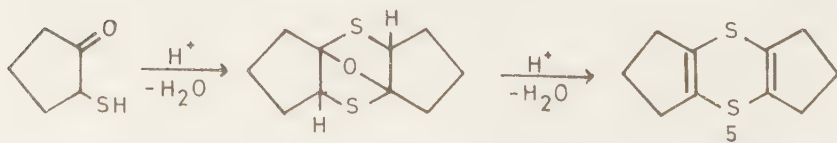
1.4-Oxathien(4).

Die Darstellung des 2-Methoxy-1.4-oxathians neben 4 besteht in der Umsetzung von 2-Mercaptoethanol mit 2-Chlor-1.1-dimethoxyethan in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure bei 80°. Durch intramolekulare Abspaltung von Methanol aus 2-Methoxy-1.4-oxathian in Gegenwart von P₂O₅ läßt sich 4 gewinnen (Lit. 115).



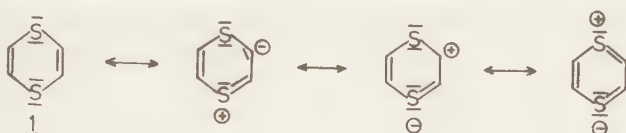
2.3;5.6-Bis[trimethylen]1.4-dithiin(5).

Die Synthese des 2-Mercaptocyclopentanons erfolgt durch Einwirkung von Natriumhydrogensulfid auf 2-Chlorcyclopentanon in H₂S-gesättigter, ethanolischer Lösung bei -15°C. Mit 2n Salzsäure spaltet 2-Mercaptocyclopentanon bereits bei Raumtemperatur Wasser ab unter Bildung von 2.3;5.6-Bis[trimethylen]-2.5-endoxy-1.4-dithian. Dieses wird beim Erhitzen mit 2n Salzsäure nochmals dehydratisiert unter Bildung von 5 (Lit. 116).



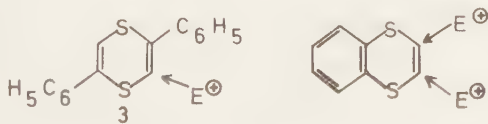
II.4.2.2. Struktur und Reaktionsverhalten.

Bekanntlich bietet Schwefel wegen seines relativ geringen Atomvolumens eine ausreichende Überlappungsmöglichkeit für π -Elektronen. Außerdem besitzt Schwefel als Element der dritten Periode die Möglichkeit der Oktettaufweitung unter Beteiligung der 3d-Niveaus. An der Mesomerie von 1.4-Dithiinen können nachstehende Grenzstrukturen beteiligt sein:

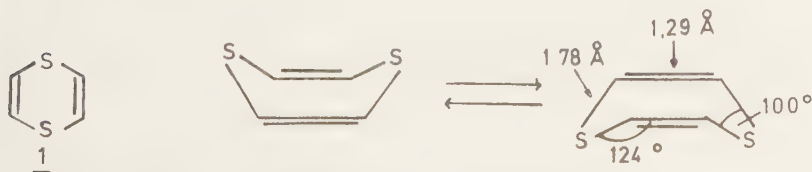


1.4-Dithiine bilden ein 8π -Elektronensystem aus, wenn beide Schwefelatome zwei π -Elektronen beitragen. Stellt nur ein Schwefelatom zwei π -Elektronen zur Verfügung, so resultiert eine dipolare 6π -Elektronenstruktur.

Die Verbindung 1 ist eine thermisch stabile Verbindung, wird von starken Säuren nicht angegriffen, aber leicht durch Lewis-Säuren polymerisiert. Aromatisch substituierte 1.4-Dithiine gehen aromatische Substitutionsreaktionen ein. So erfolgt z.B. die Nitrierung von 3 und die Nitrierung und Acetylierung des Benzo-1.4-Dithiins, wie angegeben, im Heteroring.



Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß 1.4-Dithiine nicht planar sind und die Bootskonformation mit einem C-S-C-Winkel von 100° vorziehen (Lit. 117). Die Bindungslängen befinden sich in dem für normale C-S- und C=C-Bindungen erwarteten Bereich. 1.4-Dithiine sind also nicht eben und nichtaromatisch.



II.4.3. Photochemische Umsetzungen.

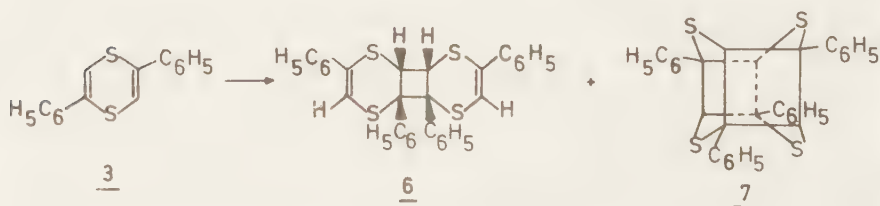
II.4.3.1. Zur Photodimerisierung von 2,5-Diphenyl-1,4-Dithiin 3.

Nachdem wir unsere Versuche zur Photodimerisierung von 3 abgeschlossen hatten, erschien eine Arbeit von Kobayashi und Chi (Lit. 118), die ebenfalls die Photoreaktion von 3 zum Gegenstand hatte. Die japanischen Autoren berichten von zwei Dimerisationsprodukten, die durch intermolekulare Cyclisierung entstehen sollen.

So soll die 15-stündige Belichtung einer etherischen Lösung von 0.043 Mol der Verbindung 3 mit einer 100 W Quecksilberhochdrucklampe durch ein Pyrex-Filter das halogeschlossene Dimere 6 und die Käfig-Verbindung 7 in 2.5 bzw. 13 %iger Ausbeute ergeben.

Die zu 2.5 % entstehende Verbindung, der Struktur 6 zugeschrieben wird, konnten wir nicht beobachten.*

Das zu 13 % sich bildende Produkt, das Käfigstruktur besitzen soll, entspricht in seinen Eigenschaften dem von uns ausschließlich erhaltenen Photoprodukt.



* Die Struktur der Verbindung 6 leiten die Japaner aus spektroskopischen Daten und chemischen Befunden ab. Es sind farblose Nadeln, die bei 198°C unter Zersetzung schmelzen. Das Massenspektrum weist die beiden Peaks bei 266 (M / 2) und 236 (M / 2 - S) auf. Die weitere massenspektrometrische Fragmentierung entspricht der von 3. Im NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 5.02$ (2H), das den Cyclobutan-Protonen zugeschrieben wird, und ein Multiplett bei $\delta = 6.9 - 7.5$, das von den Phenylprotonen herrührt, die mit den beiden olefinischen Protonen überlappen.

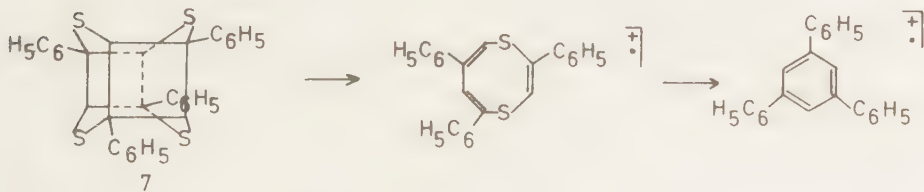
Für die käfigartige Verbindung 7, die bei ca. 350°C sublimiert, liegen außer Elementaranalyse und massenspektrometrischen Daten wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in den üblichen organischen Lösungsmitteln keine weiteren Informationen vor.

Die Bestrahlung von 7 in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Benzophenon lieferte ausschließlich ein Dimerisationsprodukt. Auch bei sehr sorgfältiger Aufarbeitung ließen sich weitere Photolyseprodukte nicht feststellen. Die farblose, pulverförmige Verbindung sublimiert bei 340°C und ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren erbrachten deshalb keine Information.

Im Massenspektrum erscheint bei $m/e = 536$ die Massenzahl des Moleküls. Bei $m/e = 268$ ($M^+/2$) tritt die dem monomeren Fragment zugehörige Linie als intensivstes Signal auf. Die unterhalb 268 ($M^+/2$) auftretenden Linien können den bei der Fragmentierung der monomeren Verbindung gebildeten Spaltprodukten zugeordnet werden.

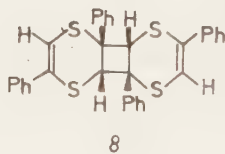
Das Photoprodukt ist also ein Dimeres (s. Kap. III.4.3.1.; S. 199; C/H-Analyse).

Die japanischen Autoren messen den Signalen bei $m/e = 370$ und $m/e = 306$ für die Strukturaufklärung der Verbindung besondere Bedeutung zu. Die Abspaltung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CS-CS-H-}$ Gruppe aus dem Molekülion führt zum Ion oder Radikal Triphenyl-1.4-dithiocin, aus dem durch Eliminierung zweier Schwefelatome das stabile Ion 1.3.5-Triphenylbenzol mit der Massenzahl $m/e = 306$ entsteht.



Aus der Abwesenheit der durch Abspaltung der H-CS-CS-H-Gruppe bzw. der Ph-CS-CS-Ph-Gruppe entstehenden Fragmente mit den Massenzahlen $m/e = 446$ bzw. $m/e = 294$ schließen die Autoren, daß die Käfig-Verbindung 7 in der anti- und nicht in der syn-Konfiguration vorliegt.

Die Frage, ob es sich bei dem unlöslichen Dimeren um die Käfig-Verbindung 7 oder um die halbgeschlossene Verbindung 8 handelt, kann nicht anhand des Massenspektrums beantwortet werden. Die Abspaltung des Ph-CS-CS-H - Fragments aus dem in der anti-Konfigurationvorliegenden Cyclobutanderivat 8 führt ebenfalls zum Ion oder Radikal Triphenyl-1.4-dithio-cin.



II.4.3.2. Zur Photodimerisierung von 1.4-Dithiin(1).

Die Photolyse von 1 in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Benzophenon lieferte mit etwa 70 %iger Ausbeute ein Dimerisationsprodukt.

Das Dimere begann sich schon nach 15 minütiger Bestrahlungsdauer abzuscheiden. Beim Einengen der Lösung konnte das farblose, amorphe Pulver quantitativ gewonnen werden.

Weitere Photolyseprodukte bildeten sich nicht.

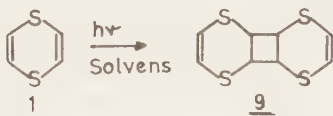
Die dimere Verbindung sublimiert bei 270°C und läßt sich aus Chloroform umkristallisieren.

Im Massenspektrum erscheint bei $m/e = 232$ die Massenslinie des Molekülions. Bei $m/e = 116$ ($M^+/2$) tritt der Peak des monomeren Fragments auf. Die Abspaltung der H-CS-CS-H - Gruppe liefert

das Ion oder Radikal 1.4-Dithiocin ($m/e = 142$).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulettts bei $\delta = 4.27$ ppm und $\delta = 6.60$ ppm im Verhältnis 1:1, welche den Cyclobutanprotonen bzw. den olefinischen Protonen in 9 zugeschrieben werden.

Im IR-Spektrum tritt bei 1540 cm^{-1} eine mittelstarke Absorptionsbande auf, die im Vergleich mit anderen cyclischen Vinylsulfiden der C=C-Doppelbindung zugeordnet werden kann.



Im Falle der Verbindungen 2, 4 und 5 trat keine Dimerisierung bei Lichteinwirkung ein. Die Edukte wurden quantitativ zurückerhalten.

II.4.3.3. Versuche zu Photocycloadditionen von 1.4-Dithiinen an Olefine und Acetylene.

Bei der Photocyclodimerisierung der Verbindungen 1 und 3 erfolgt eine $[2 + 2]$ -Cycloaddition eines elektronisch angeregten 1.4-Dithiins an ein zweites, sich aber im elektronischen Grundzustand befindendes 1.4-Dithiin-Molekül. Es lag daher nahe, andere Olefine und Acetylene als Dunkelkomponente einzusetzen.

Die photochemische Addition von Acetylenverbindungen (Acetylendicarbonsäuredimethylester, Diphenylacetylen, Propiolsäuremethylester, Phenylpropiolsäuremethylester und 1.2-Bis(ethylthio)ethin), von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an 1, 2, 3 und 4 gelang jedoch weder durch direkte Bestrahlung in verschiedenen, inerten Lösungs-

mitteln noch durch Photosensibilisierung mit Aceton oder Benzol, welche gleichzeitig als Solvens fungierten.

Im Falle von 1 und 3 erhielten wir die oben bereits beschriebenen Dimerisierungsprodukte. Die Additionspartner, die Acetylen- und Maleinsäureanhydrid-Verbindungen, gewannen wir quantitativ zurück.*

Bei der Bestrahlung einer entgasten Lösung von 1 und 3 in Acetylendicarbonsäuredimethylester als Solvens bei 254 nm und 300 nm erfolgte keine Dimerisierung; die Ausgangsverbindungen wurden quantitativ zurückerhalten.

Die Resultate lassen sich verstehen unter den Annahmen, daß

- (a) der reaktive, elektronisch angeregte Zustand von 1 oder 3 außerordentlich kurzlebig ist und
- (b) bereits die Dunkelkomponente die im Dimerisationsprodukt auftretende räumliche Anordnung einnimmt.

Dies bedeutet, daß beide monomeren Komponenten schon im Grundzustand z.B. sandwich-artig angeordnet wären. Eine solche räumliche Anordnung könnte aufgrund der speziellen strukturellen Gegebenheiten der 1.4-Dithiine (s. Kap. II.4.2.2.; S. 141) wahrscheinlich nur zwischen denselben 1.4-Dithiinen, nicht aber zwischen einem 1.4-Dithiin und einem Olefin oder Acetylen stattfinden.

* In diesem Zusammenhang erscheint es uns interessant, auf die Arbeiten von de Mayo (Lit.119) und Schroth (Lit.120) zu verweisen. Bei der Photolyse des 4.5-Diphenyl-1.3-dithiolon(2) entsteht in 82 %iger Ausbeute Tetraphenyl-1.4-Dithiin. Versuche, ein durch Decarbonylierung intermediär entstehendes α -Dithion durch Dienophile (z.B. Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäuredimethylester) abzufangen, verliefen erfolglos. Es dominierte die Bildung des Tetraphenyl-1.4-Dithiins. Die Autoren berichten weder über ein Cycloadditionsprodukt noch über Cycloadditionsprodukte.

II.4.3.4. Additionsversuche von Maleinsäureanhydrid an 1 und 3 in Methylenbromid.

Unter Einwirkung von Licht dimerisiert Acenaphthylen zu zwei stereoisomeren Verbindungen, dem trans- und dem cis-Cyclobuta[1.2-a:3.4-a']diacenaphthylen (Lit. 121). Versuche, Acetylen- oder Ethylen-Verbindungen an Acenaphthylen photochemisch zu addieren verliefen erfolglos. Ausschließlich Dimerisierung wurde beobachtet.

Belichtet man jedoch Acenaphthylen in schweratomhaltigen Lösungsmitteln in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid, so läßt sich neben einem Copolymeren und den Dimeren ein Cycloaddukt isolieren (Lit. 122). Die Bildung des Cycloaddukts steigt auf Kosten der Bildung des Copolymeren und des Dimeren proportional mit der Kernladungszahl des Halogenatoms des Lösungsmittels an.

Wir hofften, daß auch im Falle von 1 und 3 die Dimerisierung zurückgedrängt würde und eine Cycloadduktbildung zum Zuge käme.

Bei Bestrahlung von 3 und Maleinsäureanhydrid in Methylenbromid mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W in Apparatur A (S. 196) beobachteten wir schon nach einstündiger Bestrahlungsdauer einen Farbwechsel der Lösung von intensiv gelb nach rot. Die rote Farbe vertiefte sich mit zunehmender Belichtungszeit. Dimerenbildung wurde nicht beobachtet.

Bei Belichtung von 3 in Methylenbromid alleine stellten wir dieselben Farbänderungen fest. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung erhielten wir das Edukt in 80 %iger Ausbeute zurück. Auf der Säule ließen sich mindestens 4 intensiv gefärbte Zonen von Rot bis Blau erkennen. Die Aufklärung der Produkte scheiterte an den viel zu geringen Mengen.

Bei Bestrahlung von 1 in Methylenbromid beobachteten wir schon nach 15 minütiger Bestrahlungsdauer einen Farbwechsel der Lösung von Gelb nach Grün. Aus der Lösung fiel ein

schwarz-grüner Feststoff aus, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Destillativ gewannen wir das Edukt in 75 %iger Ausbeute zurück. Vermutlich ist die grün-schwarze, pulverförmige Substanz ein Polymerisationsprodukt.

II.4.3.5. Die Photooxidation von 1 und 3.

3 ist unter Ausschluß von Licht in Gegenwart von Sauerstoff beständig. Setzt man aber die Substanz dem Sonnenlicht aus, so beobachtet man nach einigen Tagen eine schwache Rotfärbung, die sich langsam verstärkt. Schließlich resultiert ein dunkelrotes, stark viskoses Öl, aus dem farblose lange Nadeln sublimieren. Auf chemischem und spektroskopischem Weg ließen sich die Nadeln als Benzoesäure identifizieren.

Auch bei der Bestrahlung von 3 in Aceton mit der Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W unter O₂-Begasung entsteht Benzoesäure. In dem durch das Reaktionsmedium geführten Sauerstoffstrom läßt sich H₂S (als PbS) und CO₂ (als BaCO₃) nachweisen. Daneben wird noch Benzaldehyd gefunden. Es bleibt allerdings die Frage offen, ob primär Formaldehyd entsteht, der unter den Versuchsbedingungen zu Ameisensäure und weiter zu CO₂ oxidiert wird. Der stechende Geruch der Photolyselösung deutet zwar auf die Bildung von Ameisensäure hin; es ist uns jedoch nicht gelungen, Ameisensäure bei der dünn-schichtchromatographischen Aufarbeitung zu fassen.

Während bei Bestrahlung von 3 unter O₂ ausschließlich Fragmentierung eintrat und kein Dimerisationsprodukt gebildet wurde, gelang es im Falle von 1 nicht, die Dimerisationsreaktion völlig auszuschließen. In dem durch die Photolyse-lösung geführten Sauerstoffstrom läßt sich auch H₂S und CO₂ nachweisen. Weitere Produkte wurden in dünn-schichtchromatographisch erfaßbaren Mengen nicht mitgebildet.

Bei der Photooxidation von 3 in Gegenwart von Rose Bengal

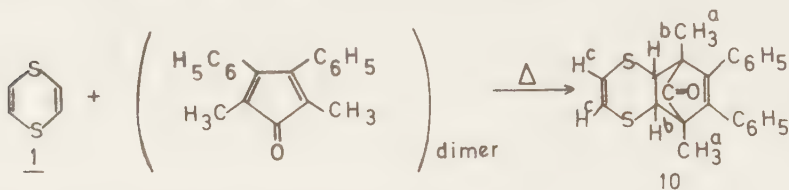
als Sensibilisator traten oben angegebene Produkte nicht auf, so daß wir annehmen müssen, daß bei der direkten Belichtung der 1.4-Dithiine unter O_2 kein Singulett-Sauerstoff gebildet wird. Die Aufklärung der (sehr wahrscheinlich) durch $O_2(^1\Delta_g)$ gebildeten Produkte muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

II.4.4. Thermische Umsetzungen.

Die bereits bei den Belichtungen eingesetzten Reaktionspartner (Acetylen- und Maleinsäureanhydrid-Verbindungen) ergaben mit den Verbindungen 1, 2, 3 und 4 gelb bis orange gefärbte Charge-Transfer-Komplexe, die auch nach dreitägigem Rückflußkochen in Toluol unter N_2 -Atmosphäre nicht zu den entsprechenden Additionsprodukten abreagierten. Dickschichtchromatographisch ließen sich die Edukte quantitativ zurückgewinnen. Mit Tetracyanethylen bilden die oben angeführten Schwefelverbindungen in Acetonitril grün bis tiefblau gefärbte Charge-Transfer-Komplexe, die auch nach Reaktionszeiten von mehreren Wochen keine Addukte ergaben. Beim Verdünnen spaltet der Komplex wieder in seine Komponenten auf.

Unsere Befunde finden Unterstützung durch die Arbeiten von Schroth (Lit. 123). Während die Addition von Dichlorcarben an 1.4-Dioxen mit nahezu 90 %iger Ausbeute das Additionsprodukt ergibt, reagiert 1 mit Dichlorcarben in nur ca. 20 %iger Ausbeute zum Mono- bzw. Bisadditionsprodukt. Möglicherweise wirkt sich hier der im Vergleich mit dem Sauerstoffanalogen geringere konjugative Donorbeitrag der Schwefelatome zur Nukleophilie der $C=C$ -Doppelbindung aus. Ferner ist mit einer konkurrierenden S-Nukleophilie gegenüber Dichlorcarben zu rechnen. Nach Ando (Lit. 124) führt die Reaktion von Diazomalonsäuredimethylester mit 2 photochemisch oder thermisch in Gegenwart von Cu-Salzen zum Sulfoniumylid. Über eine Addition des Carbens an die $C=C$ -Doppelbindung wird nicht berichtet.

Erhitzt man äquimolare Mengen von 1 und 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-cyclopentadienon* in Toluol 8 Stunden unter Rückfluß, so isoliert man quantitativ das Diels-Alder-Addukt.



In Tab. 42 sind die physikalischen Daten der Verbindung 10 zusammengestellt.

Verbindung	Schmp. °C	¹ H-NMR (CDCl ₃)	IR (KBr) cm ⁻¹
farblose, kleine Kristalle	175	1.35 (s, 6H _a) 3.85 (s, 2H _b) 6.72 (s, 2H _c) 7.15 (m, 10H _{Ph})	1770 (C=O)

Tab. 42 Physikalische Daten der Verbindung 10.

Wir wollen nochmals festhalten:

- (1) 1,4-Dithiane sind gegenüber gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Sauerstoff empfindlich.
- (2) Sie liefern bei Bestrahlung unter N₂ ein [2 + 2] Cyclo-dimerisationsprodukt.
- (3) Sie fungieren bei Diels-Alder-Reaktionen mit einem sehr reaktiven Dien als Dienophil.

* Die Substanz verdanken wir Herrn Dr. H. Kölbl.

III. Experimenteller Teil.

III.1. Allgemeines.

III.1.1. Physikalische Methoden und Meßgeräte.

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt:
Kernresonanzspektrometer A-60, Hersteller Varian.

IR-Spektrometer, Modell 125, Hersteller Perkin Elmer.

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer, RPQ 20 C, Hersteller C. Zeiss.

UV-Spektrograph, Modell PMQ II, Hersteller C. Zeiss.

Massenspektrometer MS 902, Hersteller A EI (Manchester, Großbritannien).

Alle NMR-Spektren wurden mit TMS als internen Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Zur Messung und Registrierung der Sauerstoffaufnahme diente eine Apparatur der Fa. Gerstel, Mülheim-Ruhr.

Analytische Gaschromatographie.

Die quantitative Bestimmung des 2-Methyl-buten-2 und des TME erfolgte am Gaschromatographen 116 E von Perkin Elmer. Als stationäre Phase der 3 m Säule diente 5 % AgNO_3 , Trägermaterial war Polyethylenglykol. Dieses Gerät arbeitete mit Helium als Trägergas und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der Druck des Heliums betrug 1 at. Die Säulentemperatur lag bei 48°C.

Bei Durchführung der Konkurrenzexperimente in CS_2 erfolgte die quantitative Bestimmung der Olefine über eine 6 m Glykolycyanethylen-Säule mit Hilfe des oben angegebenen Geräts. Die Säulentemperatur betrug 60°C der Druck des Heliums 1 at. Für jede Trennung wurden 5 μ l PhotolyseLösung eingespritzt. Wegen der geringen Konzentration des TME wurde für diesen Peak ein höherer Empfindlichkeitsbereich gewählt.

Zur analytischen Bestimmung der durch Hydroperoxidierung der Monoolefine mit nachfolgender Reduktion entstandenen Alkohole diente der Gaschromatograph Varian 1445. Die Trennung erfolgte auf einer 50 m Polypropylenglykol-Glaskapillar-Säule. Als Trägergas diente Stickstoff (Druck: 1.35 at). Die Säulentemperatur betrug 100°C, die Injektortemperatur 150°C und die Detektortemperatur 210°C. Folgende Strömungsgeschwindigkeiten wurden eingestellt: Säule: 3.3 ml/min; Split: 110 ml/min; Septum: 21 ml/min; "make up": 27 ml/min.

Die Feindestillation der Olefine erfolgte an einer Drehbandkolonne (1m), die Destillation größerer Mengen Lösungsmittel an einer Silbermantelkolonne (1.5 m) (Beide Apparaturen stammen von der Fa. Fischer, Bad Godesberg).

III.1.2. Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel.

Die Reinigung der für die Belichtungen verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von Bunge (Lit. 125) und Weissberger (Lit.126). Wenn erhältlich benutzten wir p.a.- oder Uvasol-Qualitäten (Merck).

Deuterochloroform stammte von Merck.

III.1.3. Schicht- und Säulenchromatographie.

Die Bereitung der Platten (20 x 20 cm; Schichtdicke 2 mm) erfolgte nach der Vorschrift von Merck (Lit.127). Als Sorptionsmittel diente Kieselgel PF₂₅₄ (Merck). Nach 40 stdg. Trocknen an der Luft bei Raumtemperatur wurde durch Erhitzen im Trockenschrank aktiviert.

Für säulenchromatographische Trennungen verwendeten wir Kieselgel (Merck) 0.05 - 0.2 mm.

III.2. Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration β
von einfachen Monoolefinen in Lösung.

III.2.1. Darstellung, Herkunft und Reinigung der untersuchten Olefine.

a) 2.5-Dimethylfuran (DMF):

$$K_p = 93 - 94^{\circ}\text{C}$$

$$n_D^{20} = 1.4363 \quad (\text{Lit.})$$

$$K_p = 92^{\circ}\text{C}$$

$$n_D^{20} = 1.4703 \quad (\text{gef.})$$

Die Substanz wurde von der Fa. Fluka bezogen und unter Stickstoffatmosphäre an der Drehbandkolonne destilliert.

b) 2.3-Dimethyl-buten-2 (TME) (Lit. 128)

$$K_p = 73^{\circ}\text{C}$$

$$n_D^{20} = 1.4094 \quad (\text{Lit.})$$

$$K_p = 71 - 72^{\circ}\text{C}$$

$$n_D^{20} = 1.4098 \quad (\text{gef.})$$

Eine Mischung von 50 g (0.123 Mol) 2.3-Dimethyl-butan-diol(2.3) und 63 g (0.63 Mol) Orthoameisensäureethylester wurde 8 Stunden bei 125 - 140°C gerührt. Während dieser Zeit destillierten 48 ml Ethanol ab. 2-Ethoxy-4.4.5.5-tetramethyl-1.3-dioxolan ($K_p = 72 - 75^{\circ}\text{C}/17 \text{ mm}$; $n_D^{25} = 1.4135$) wurde in 95 %iger Ausbeute erhalten.

Das durch Destillation gereinigte Dioxolan wurde mit einer Spur Eisessig versetzt und der thermischen Zersetzung bei 150°C unterworfen. Dabei entwickelte sich CO_2 und insgesamt 60 ml eines Gemisches von Ethanol und TME destillierten über. Zur Abtrennung von Ethanol wurde das Destillat mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit MgSO_4 getrocknet und an der Drehbandkolonne destilliert. Die Ausbeute an TME betrug 67 %. Es wurde über p-Hydrochinon aufbewahrt und vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert.

c) 2-Methyl-buten-2:

$$Kp = 38.5^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.3876 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 38.0^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.3873 \quad (\text{gef.})$$

Die Synthese erfolgte durch Wasserabspaltung aus 3-Methylbutanol-2 (Merck) mit verdünnter Schwefelsäure. Das Olefin wurde über p-Hydrochinon aufbewahrt und vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert.

d) cis-Hepten-2:

$$Kp = 98.5^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4060 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 98 - 100^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4030 \quad (\text{gef.})$$

Das käufliche Produkt (Merek) wurde der Feindestillation unterworfen.

e) 1.2-Dimethylcyclohexen-1:

$$Kp = 135^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4580 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 134 - 136^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4575 \quad (\text{gef.})$$

Die Darstellung erfolgte durch Wasserabspaltung mit Jod aus 1.2-Dimethylcyclohexanol, das durch Umsetzung von käuflichem 2-Methylcyclohexanon (Merck) mit Methyl-Magnesium-Jodid gewonnen wurde. Zusätzlich bildet sich noch 2.3-Dimethylcyclohexen-1. Durch gaschromatographische Analyse konnte der Anteil des 1.2-Dimethylcyclohexen-1 zu 87 %, der des 2.3-Dimethylcyclohexen-1 zu 7 % am Isomeren-gemisch ermittelt werden. Der Anteil einer unidentifizierten Verbindung ergab sich zu 6 %. Trotz mehrfacher Destillation war keine bessere Trennung des Isomeren-gemisches zu erzielen.

f) Methylcyclohexen-1:

$$Kp = 110 - 112^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4496 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 112^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4491 \quad (\text{gef.})$$

Durch Umsetzung von käuflichem Cyclohexanon (Merck) und Methyl-Magnesium-Jodid erhielt man Methylcyclohexanol, aus dem durch Eliminierung von Wasser mit katalytischen Mengen Jod Methylcyclohexen-1 gewonnen wurde. Die Reinigung erfolgte durch Feindestillation.

g) Cyclohexen:

$$Kp = 82.5 - 83.5^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4438 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 80.5^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4441 \quad (\text{gef.})$$

Cyclohexen puriss. p.a. stammte von der Fa. Fluka.

h) 1.2-Dimethylcyclopenten-1:

$$Kp = 103.2 - 104.0^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4442 \quad (\text{Lit.})$$

$$Kp = 102.0 - 104.0^{\circ}C$$

$$n_D^{20} = 1.4450 \quad (\text{gef.})$$

Adipinsäurediethylester wurde durch Dieckmann-Kondensation zu Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester cyclisiert. 2-Methyl-cyclopentanon-2-carbonsäureethylester erhielt man durch Methylierung des mit Kalium-tert.-butylat in benzolischer Lösung gewonnenen Kaliumsalzes des Cyclopentanon-2-carbonsäureethylesters mit Methyljodid in 85 %iger Ausbeute. Die Decarboxylierung des Ketoesters erfolgte durch Rückflußkochen im salzsauren Medium in 65 %iger Ausbeute. Durch Dehydratisierung des 1.2-Dimethylcyclopentanol, das durch Umsetzung von 2-Methylcyclopentanon mit Methyl-Magnesium-Jodid gewonnen wurde, erhielt man 1.2-Dimethylcyclopenten-1 und 2.3-Di-

methylcyclopenten-1 ($K_p = 96 - 97^\circ\text{C}$). Die Reinigung erfolgte durch Destillation an der Drehbandkolonne. Der Anteil des 1.2-Dimethylcyclopenten-1 am Isomerengemisch ließ sich gaschromatographisch zu 95 % ermitteln.

1) Methylcyclopenten-1:

$$K_p = 75.8^\circ\text{C} \quad n_D^{20} = 1.4330 \quad (\text{Lit.})$$

$$K_p = 73.5^\circ\text{C} \quad n_D^{20} = 1.4323 \quad (\text{gef.})$$

Durch Wasserabspaltung aus Methylcyclopentanol, das aus käuflichem Cyclopentanon (Merck) und Methyl-Magnesium-Jodid zugänglich war, mit Jod erhielt man Methylcyclopenten-1.

Das Olefin wurde destillativ gereinigt.

k) Cyclopenten:

$$K_p = 44^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1.4194 \quad (\text{Lit.})$$

$$K_p = 43^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1.4199 \quad (\text{gef.})$$

Cyclopenten puriss. wurde von der Fa. Fluka bezogen und vor Gebrauch der Feindestillation unterworfen.

III.2.2. Der Sensibilisator.

7 g p-RB wurden mit 100 ml Lösungsmittel in nachstehender Reihenfolge gründlich gewaschen:

Toluol, Chloroform, Ethanol, Methanol und Methanol/Wasser (1:1). Anschließend extrahierten wir p-RB mit Methylenchlorid, Methanol und Methanol/Wasser (1:1) in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur zwei Tage lang, bis sich keine rötliche Färbung des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches zeigte. P-RB wurde im Vakuum getrocknet.

Quellmessungen.

Wir beschickten kleine Erlenmeyerkölbchen mit 1.00 g p-RB und mit 50 ml Lösungsmittel. Die Kölbchen wurden anschließend sofort verschlossen und bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Lösungsmittel abfiltriert, der polymere Rückstand ohne starken Druck mit Filterpapier abgetupft, sofort in ein Wägegläschen umgefüllt und verschlossen gewogen.

III.2.3. Die Apparatur zur Durchführung sensibilisierter Photooxygenierungen in Lösung.

Die Apparatur läßt sich in drei Einheiten unterteilen:

- a) das Belichtungsgefäß
- b) die Meß- und Registriereinrichtung
- c) die Gaskreislaufpumpe.

III.2.3.1. Das Belichtungsgefäß.

Die photosensibilisierten Oxygenierungen wurden in einer Tauchlampenanordnung aus Solidexglas nach Schenck (Lit. 129) ausgeführt (Abb. 35 S. 158 ; s. Abb. 36 S. 160). Das Fassungsvermögen des Belichtungsgefäßes betrug etwa 500 ml. Der Reaktionsraum war mit einem Innen- und Außenkühlmantel versehen. F und G wurden mit einer Gummimembranpumpe verbunden; an G wurde noch die Meß- und Registriereinrichtung angeschlossen. Die Durchmischung des Belichtungsgutes erfolgte durch Begasung mit Sauerstoff über die Fritte F. Der Rückflußkühler D bewirkte, daß der emporgerissene Lösungsmitteldampf und die leichtflüchtigen Olefine zum größten Teil kondensierten und in die Photolyselösung zurückflossen.

Die Thermostatisierung erfolgte mit einem Lauda-Thermostat. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Philips).

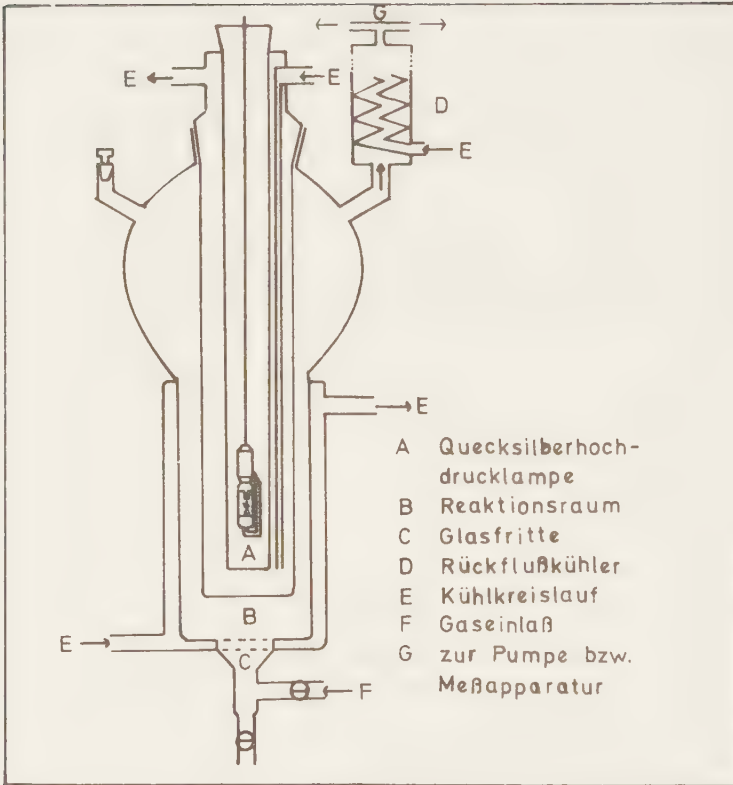


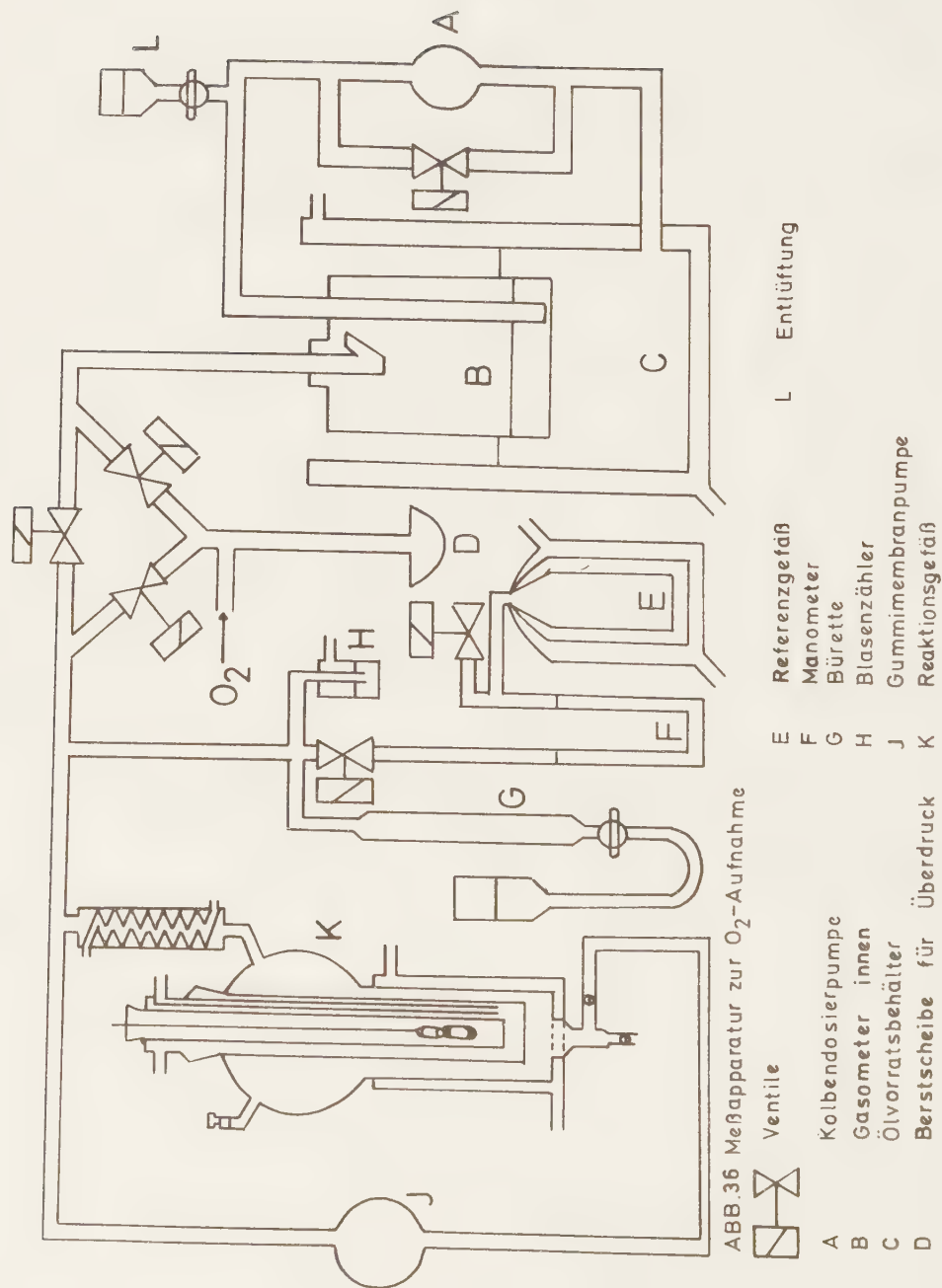
ABB. 35 Belichtungsgefäß

III.2.3.2. Die Meß- und Registriereinrichtung.

In der Reaktionslösung stellte sich zunächst eine Stationärkonzentration des Sauerstoffs ein, die durch Thermostatisierung eingehalten wurde. Die starke, durch die Gummimembranpumpe erzeugte Turbulenz bedingte eine gute Gas-Flüssigkeitsberührung und eine gute Nachlösung des bei der Photooxygenierung verbrauchten Sauerstoffs.

Entstand durch Sauerstoffverbrauch innerhalb der Gaskreislaufapparatur ein Unterdruck, so wurde durch das Ansteigen der Wassersäule des Manometers F (Abb. 36) eine Lichtschranke unterbrochen. Über ein transistorisiertes Relais wurde der Motor der Kolbendosierpumpe A eingeschaltet. Diese förderte Öl aus dem Ölvorratsbehälter C in das Gasometer B. Der vom Öl verdrängte Sauerstoff wurde über eine Schlauchverbindung dem Reaktionsgefäß K zugeführt. Sobald der Anfangsdruck wieder erreicht war, unterbrach das Kontaktmanometer die Stromzufuhr zur Dosierpumpe bis zum erneuten Auftreten eines Unterdrucks. Die Rotation der Pumpe wurde als Maß des Gasverbrauchs über eine elektrische Welle auf einen empfindlichen Bandschreiber übertragen.

Für die einzelnen Arbeitsprozesse, Füllen des Gasometers, Spülen des Belichtungsgefäßes mit Sauerstoff und Messen, waren Magnetventile mit entsprechenden Bedienungselementen eingebaut. Sie wurden automatisch durch das Kontaktmanometer gesteuert.



III.2.4. Die Durchführung einer Standardmessung.

Die Durchführung der Versuche erfolgte mit der unter III.2.3. beschriebenen Apparatur. Die Belichtungen wurden bei 13°C durchgeführt. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Bei den Belichtungen dieser Meßreihe arbeiteten wir mit folgendem Reaktionsansatz:

Akzeptorkonzentration:	0.1 Mol/l (0.015 Mol)
optimale Konzentration an p-RB:	2.0 g/150 ml Lösung
bzw. gelöstes Rose Bengal:	10^{-3} Mol/l
150 ml Lösungsmittel, O_2 -gesättigt:	
bzw. 150 ml Lösungsmittelgemisch:	112.5 ml Aceton bzw. Methanol 37.5 ml Wasser dest.

Bei eingeschalteter Gummimembranpumpe wurden 130 ml Lösungsmittel in das mit dem Sensibilisator beschickte Belichtungsgefäß eingefüllt. Die Lösung wurde ca. 5 Minuten mit Bombensauerstoff gespült. Der Spülvorgang wurde kurzzeitig unterbrochen und der Akzeptor in 20 ml Lösungsmittel zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde nochmals ca. 0.5 Minuten begast. Die Zeit für den zweiten Spülvorgang war deshalb so kurz bemessen, um Verluste durch Verflüchtigung niedrig-siedender Olefin-Komponenten zu verhindern. Nach Abstellen der Zufuhr von Sauerstoff und Verschließen der Apparatur wurden die Ventile automatisch auf den Meßvorgang eingestellt.

Um bei der Registrierung des Gasverbrauchs Sauerstoffnachlöseeffekte auszuschließen und um die Gasdichtigkeit der Apparatur zu überprüfen, wartete man vor Beginn einer Messung grundsätzlich bis zum Erreichen der Druckkonstanz des Systems. Dann führte man die bereits eingebraunte Lampe in den Lampenschacht des Belichtungsgefäßes ein.

Für tetraalkylierte Olefine betrug die Belichtungszeit bis zum Erreichen eines 90 %igen Umsatzes ca. 25 Minuten, für trialkylierte Olefine etwa 45 Minuten. Bei dialkylierten Olefinen wurde zugewartet, bis ein Umsatz von etwa 30 - 60 % erreicht war.

Wie bereits erwähnt, wurde mittels einer Verstelleinrichtung das pro Hub geförderte Gasvolumen der im Reaktionsgefäß ablaufenden Photooxygenierungsreaktion angepaßt. Während der Messung wurde keine Verstellung am Exzenter vorgenommen.

Nach erfolgter Photooxygenierung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vorsichtig abgezogen ($p = 15$ Torr; Temp. = 25°C). Die eingeeengte Reaktionslösung wurde mit 2.00 g (14 mmol) Natriumsulfit in 6 ml Wasser und 9 ml Methanol versetzt und eine Stunde bei 0°C und weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 ml kalt gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugegeben und viermal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wurde mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Ethers am Rotationsverdampfer wurde die Lösung direkt gaschromatographiert. Als Fraktometer diente das mit einem Flammenionisationsdetektor und einer PPG-Glaskapillarsäule bestückte Gerät 1445 von Varian.

Die Peakflächen wurden nach der Näherung Gesamtretentionszeit mal Peakhöhe bestimmt und das Verhältnis der Peakflächen ermittelt.

III.2.5. Beispiel für die Auswertung einer Standardmessung.

Die Eichung der aus 4 Kugeln bestehenden Bürette, die mit der Meß- und Registriereinrichtung in Verbindung stand, erfolgte durch Auswägen mit destilliertem Wasser von 13°C. Die Berechnung des Volumens aus dem Wassergewicht wurde anhand der Rechentafeln von Küster-Thiel (Lit. 130) vorgenommen.

Kugel - No.	Inhaltsgewicht ^{a)} (in g)	Volumen (in ml)
1	47.746	47.834
2	48.937	49.027
3	114.638	114.868
4	149.200	149.473

Tab. 43 Zur Ermittlung der Eichdaten.

a) Mittelwert aus 10 Messungen

Die den Sauerstoff in die Eichbürette liefernde Dosierpumpe ist mechanisch mit einem Schreibstift gekoppelt. Zur Ermittlung der einem cm Schreiberpapier entsprechenden Gasmenge gehen wir folgendermaßen vor:

Die bei einem bestimmten Außendruck p_1^{ex} in die Bürette nachgelieferte Sauerstoffmenge ergibt x_1 cm Schreiberpapier.

$$1 \text{ cm} = \frac{V_{\text{Kugel}}}{x_1 (\text{cm})} \text{ ml O}_2 (286 \text{ K} / p_1^{\text{ex}})$$

Die erhaltenen Werte werden auf Normalbedingungen umgerechnet.

Die Bestimmung des β -Wertes und der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g sei am Beispiel der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Cyclopentene in Benzol demonstriert.*

a) 1.2-Dimethylcyclopenten-1:

A (mol/l)	1/A (l/mol)	v (ml/min)	v^0/v
$\times 10^{-3}$			
100.00	10.00	----	----
92.81	10.77	24.16	1.204
85.62	11.68	24.16	1.204
78.43	12.75	24.16	1.204
71.24	14.03	24.16	1.204
64.05	15.61	24.08	1.208
56.86	17.58	24.02	1.211
49.67	20.13	23.94	1.218
42.48	23.54	23.85	1.220
35.29	28.33	23.72	1.228
28.10	35.59	23.50	1.238
20.91	47.82	16.70	1.743
13.72	72.88	6.70	4.340

*

Die experimentellen Daten zur Ermittlung des β - und des k_g -Wertes für jeden in dieser Arbeit eingesetzten Akzeptor und für jedes Lösungsmittel sind in den Arbeitsberichten tabellarisch zusammengestellt und stehen zur Einsichtnahme zur Verfügung.

b) Methylcyclopenten-1

A (mol/l)	1/A (l/mol)	v (ml/min)	v^0/v
$\times 10^{-3}$			
100.00	10.00	----	----
92.75	10.78	11.57	2.75
85.53	11.69	11.05	2.63
78.29	12.77	10.57	2.75
71.06	14.07	9.35	3.11
63.82	15.67	8.69	3.35
56.58	17.67	8.11	3.59
49.35	20.26	7.85	3.71
42.11	23.75	7.15	4.07
34.88	28.67	6.40	4.55
27.64	36.18	5.40	5.38
20.40	49.01	4.26	6.82
16.78	59.57	3.33	8.73

c) Cyclopenten

100.00	10.00	----	-----
96.41	10.37	2.83	10.29
92.81	10.77	2.77	10.51
89.21	11.21	2.62	11.12
85.62	11.68	2.53	11.52
82.03	12.19	2.33	12.50
78.43	12.75	2.03	14.30
74.83	13.36	1.83	15.90
71.24	14.03	1.73	16.86

Fortsetzung der Tabelle der S. 165

A (mol/l)	1/A (l/mol)	v (ml/min)	v^0/v
67.64	14.78	1.61	18.07
64.05	15.61	1.56	18.70
60.45	16.54	1.36	21.38

Tab. 44 Photosensibilisierte Sauerstoff-Übertragung auf
a) 1.2-Dimethylcyclopenten-1
b) Methylcyclopenten-1
c) Cyclopenten
in Benzol bei 13°C.
(2.00 g p-RB; 0.015 Mol (0.1 Mol/l) Akzeptor;
150 ml Benzol;
Lampe: HPK 125 W (Philips); Temperatur: $13 \pm 0.5^\circ\text{C}$;
Gas: Bombensauerstoff; v : korrigiert auf $0^\circ\text{C}/760$
Torr; v^0 : 29.1 ml/min ($0^\circ\text{C}/760$ Torr)

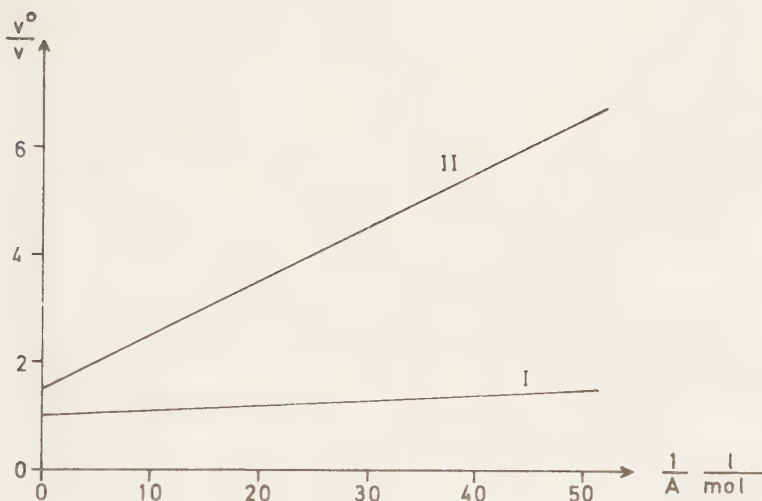


Abb.37 Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration β für die durch polymeres Rose Bengal photosensibilisierte Oxygenierung von 1,2 -Dimethylcyclopenten-1 (I) und Methylcyclopenten-1 (II) in Benzol bei 13 °C.

- I: Korrelationsfaktor r : 0.800
Steigung β : 0.011
Ordinatenabschnitt b : 1.024
- II: Korrelationsfaktor r : 0.992
Steigung β : 0.106
Ordinatenabschnitt b : 1.553

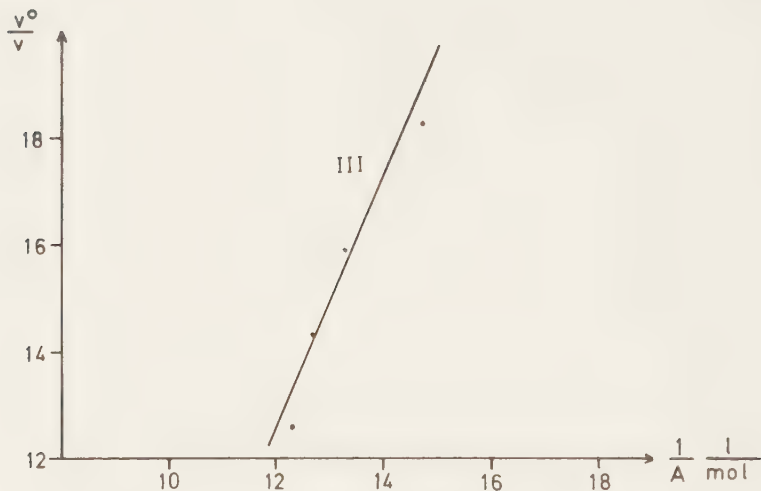


Abb. 38 Bestimmung der Akzeptorhalbwertskonzentration β für die durch polymeres Rose Bengal photosensibilisierte Oxygenierung von Cyclopenten (III) in Benzol bei 13 °C.

III: Korrelationsfaktor r : 0.988

Steigung β : 1.813

Ordinatenabschnitt b : -9.007

Zur Berechnung von k_9 :

$$\beta = \frac{k_8}{k_9} ; \quad k_8 = \frac{1}{\tau}$$

$$k_9 = \frac{1}{\tau \cdot \beta}$$

III.2.6. Fehlerbetrachtung.

Die kinetischen Messungen waren mit folgenden systematischen Fehlern behaftet:

- a) Die Reaktionstemperaturen wurden durch Colora-Ultra-Thermostaten mit Wasserfüllung auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Fehler in der absoluten Temperatur sollten $\pm 0.2^\circ$ nicht übersteigen.
- b) Die Akzeptorkonzentrationen wurden durch Abwiegen auf der Analysenwaage (Fa. Bunge, Modell SM 10/100 g) auf $\pm 0.2\%$ bestimmt.
- c) Ein zu starkes Mitreißen der Lösung durch die Gummimembranpumpe und eine unzureichende Kondensation am Rückflußkühler können einen Fehler von etwa 5 % verursachen; bei sehr flüchtigen Akzeptoren oder bei Verwendung niedrig-siedender Lösungsmittel kann der Fehler auf etwa 7 % ansteigen.
- d) Wie bereits erwähnt, ließ sich trotz intensiver Behandlung des polymeren Sensibilisators mit wäßrigem Methanol zur Entfernung der anhaftenden Hydroperoxide ein Ausbleichen nach mehrfachen Belichtungen nicht umgehen. Ausbleicheffekte können auch bei sehr lang andauernden Belichtungen auftreten und die Effizienz des p-RB zur Bildung von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ herabsetzen. Nach unseren Schätzungen dürfte jedoch der Fehler $\pm 0.5\%$ nicht übersteigen.
- e) Der Einfluß von Luftdruckschwankungen auf den Schaltpunkt des Manometers während der Messung kann unberücksichtigt bleiben. Die Apparatur ist so eingerichtet, daß der bei Versuchsbeginn vorhandene Luftdruck während der Messung konstant bleibt.
- f) Die Auswertefehler der Sauerstoffaufnahmekurven belaufen sich im Schnitt auf 2 - 3 %.

Aus den besprochenen Fehlerquellen ergibt sich ein Gesamtfehler von maximal 12 %.

III.3. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9 der sensibilisierten Photooxygennierung von TME.

III.3.1. Die Belichtungsapparatur.

Wie bereits im theoretischen Teil (s. Kap. II.1.8.; S. 40) erwähnt, mußte die Lichtintensität abgeschwächt werden, um vernünftige Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen.

Als Lichtquelle diente bei dieser Versuchsreihe stets eine Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W (Philips)), die mit Halteklammern auf einer kalibrierten Schiene montiert war und sich in einem mit Alufolie ausgekleideten Lampenhaus befand. Zur Abführung der Wärme war über dem Lampenhaus ein Trichter angebracht, der mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand. Auf einer Seite des mit kreisförmigen Fenstern versehenen Lampenhauses befand sich immer in gleicher Entfernung von der Lichtquelle das Belichtungsgefäß. Zwischen dem Lampenfenster und der Rundkuvette wurde ein innen mit Alufolie ausgestattetes Rohr angebracht. Versuchsaufbau und Belichtungsgefäß sind in den Abb.39 und 40 dargestellt.

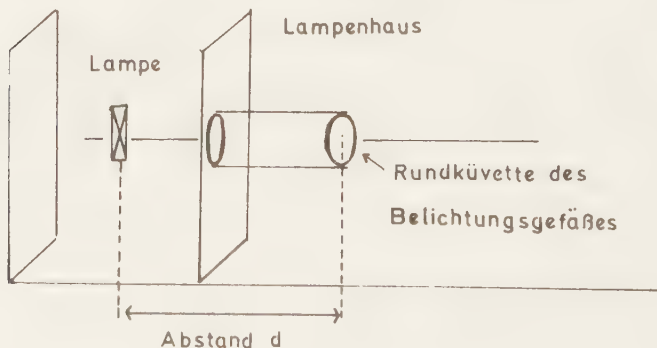


Abb. 39 Apparativer Aufbau zur Durchführung der Konkurrenzexperimente.

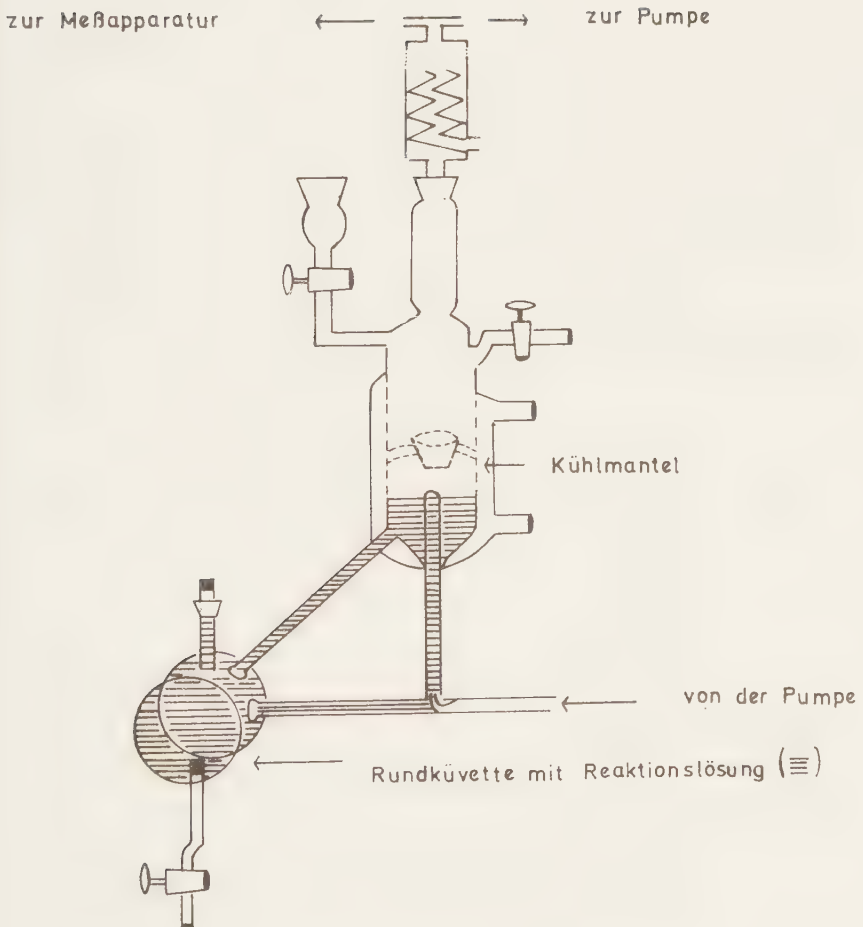


Abb. 40 Belichtungsgefäß zur Durchführung der Konkurrenzexperimente.

III.3.2. Arbeitsweise bei den Konkurrenzversuchen.

Wegen der Flüchtigkeit der Olefin-Komponenten wurden nicht abgewogene Proben zur Reaktionslösung zugesetzt, sondern es wurden Lösungen der entsprechenden Komponenten bereitet.

A) 1-molare Lösung an TME

4.2 g CC(C)=CC / 50 ml Lösung.

B) 1-molare Lösung an 2-Methyl-buten-2

3.5 g CC(C)=CC(C)C / 50 ml Lösung

C) 1-molare Lösung an Methylcyclohexan

4.9 g interner Standard / 50 ml Lösung.

(bzw. 1-molare Lösung an n-Octan

5.7 g interner Standard / 50 ml Lösung.

Bei den Belichtungen dieser Meßreihe arbeiteten wir für jedes Lösungsmittel mit folgendem Reaktionsansatz:

a) CC(C)=CC : CC(C)=CC(C)C = 1:2

0.280 g CC(C)=CC

0.467 g CC(C)=CC(C)C

3.330 ml Lösung A

6.670 ml Lösung B

10.000 ml Lösung C

80.000 ml Lösungsmittel

b) CC(C)=CC(C)C : CC(C)=CC = 1:3

0.210 g CC(C)=CC

0.525 g CC(C)=CC(C)C

2.500 ml Lösung A

7.500 ml Lösung B

10.000 ml Lösung C

80.000 ml Lösungsmittel

c) C_2H_4 : C_3H_6 = 1:4
 0.168 g C_2H_4
 0.560 g C_3H_6
 2.000 ml Lösung A
 8.000 ml Lösung B
 10.000 ml Lösung C
 80.000 ml Lösungsmittel

d) C_2H_4 : C_3H_6 = 1:5
 0.140 g C_2H_4
 0.583 g C_3H_6
 1.700 ml Lösung A
 8.300 ml Lösung B
 10.000 ml Lösung C
 80.000 ml Lösungsmittel

e) C_2H_4 : C_3H_6 = 1:6
 0.120 g C_2H_4
 0.600 g C_3H_6
 1.430 ml Lösung A
 8.570 ml Lösung B
 10.000 ml Lösung C
 80.000 ml Lösungsmittel.

Die Lösung für ein bestimmtes Olefin-Verhältnis wurde bereitet und in das mit der optimalen Konzentration an p-RB beschickte Belichtungsgefäß gefüllt. Nach fünfminütiger Sauerstoffbegasung wurde der Sauerstoffstrom abgestellt und die Apparatur nochmals auf Gasdichtigkeit überprüft. Nach weiteren fünf Minuten wurde die Pumpe abgeschaltet und die erste Probe gezogen. Damit waren Anfangszeit t_0 und das genaue Olefin-Verhältnis zum Zeitpunkt Null festgelegt. Zur Zeit $t = 0$ wurde die Blende des Lampenhauses geöffnet und das Licht der eingebraunten Lampe erreichte die Küvette. In Intervallen wurden Proben entnommen. Dazu wurde die Blende

wieder geschlossen, die Pumpe abgestellt und 0.5 ml Belichtungs-
lösung pipettiert.

Während einer Versuchsreihe wurde die Lampe nie gelöscht.
Die O_2 -Aufnahme wurde mit der Meß- und Registrierapparatur
verfolgt.

Die Proben wurden sofort gaschromatographisch untersucht.
Das Experiment wurde abgebrochen, sobald die Konzentration
an TME annähernd auf Null abgesunken war.

III.3.3. Zur gaschromatographischen Ermittlung der Akzeptorkonzentrationen.

Die quantitative Bestimmung der im Laufe der Photoreaktion
abnehmenden Konzentrationen an TME und 2-Methyl-buten-2 er-
folgte gaschromatographisch.

(Gaschromatographische Bedingungen: s. Kap. III.1.1. S.151)

Für die Berechnung der zur Zeit t noch vorhandenen Menge an
Olefin-Komponenten wurde folgender Ansatz verwendet:

$$\frac{h_{\text{Akzeptor}}}{h_{\text{St.}}} \cdot f_{\text{Akzeptor}} = \frac{c_{\text{Akzeptor}}}{c_{\text{St.}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{h_{\text{Standard}}}{h_{\text{St.}}} \cdot f_{\text{Standard}} = \frac{c_{\text{Standard}}}{c_{\text{St.}}}$$

im Falle von CS_2 :

$$\frac{F_{\text{Akzeptor}}}{F_{\text{St.}}} \cdot f_{\text{Akzeptor}} = \frac{c_{\text{Akzeptor}}}{c_{\text{St.}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{F_{\text{Standard}}}{F_{\text{St.}}} \cdot f_{\text{Standard}} = \frac{c_{\text{Standard}}}{c_{\text{St.}}}$$

Darin bedeutet:

c	Akzeptorkonzentration in Mol/l
$c_{\text{St.}}$	Standardkonzentration in Mol/l
h	Peakhöhe des Akzeptors
$h_{\text{St.}}$	Peakhöhe des Standards
F	Peakfläche des Akzeptors
$F_{\text{St.}}$	Peakfläche des Standards
f	durch Eichmessung bestimmter Faktor

III.3.4. Ergebnisse.

Die experimentellen Daten der durch p-RB sensibilisierten konkurrierenden Photooxygenierung von TME und 2-Methyl-buten-2 in Benzol bei 13°C sind in Tab. 45 zusammengefaßt.*

Die Meßergebnisse der durch p-RB und durch freies Rose Bengal sensibilisierten konkurrierenden Photooxygenierungen von TME und 2-Methyl-buten-2 in allen hier eingesetzten Lösungsmitteln sind in den Abb. 41 - 50 dargestellt.



Bel.-Dauer (min)	$\frac{[\text{>C=C<}]_t}{[\text{St}]}$	$\lg \frac{[\text{>C=C<}]_t [\text{St}]}{[\text{St}] [\text{>C=C<}]_0}$	$\frac{[\text{>C=C<}]_t}{[\text{St}]}$	$\lg \frac{[\text{>C=C<}]_t [\text{St}]}{[\text{St}] [\text{>C=C<}]_0}$
0	0.330	-----	0.670	-----
5	0.290	0.056	0.665	0.003
10	0.255	0.112	0.660	0.007
15	0.225	0.170	0.650	0.013
20	0.190	0.240	0.645	0.017
25	0.175	0.276	0.640	0.020
30	0.150	0.342	0.630	0.027
40	0.100	0.519	0.620	0.034
50	0.080	0.615	0.600	0.048
60	0.060	0.740	0.590	0.055

*

Die experimentellen Daten der Konkurrenzexperimente in allen hier verwendeten Lösungsmitteln sind in den Arbeitsberichten tabellarisch zusammengestellt und stehen zur Einsichtnahme zur Verfügung.

$$[\text{H}]:[\text{H}] = 1:3$$

Bel.-Dauer (min)	$\frac{[\text{H}]_t}{\text{St}}$	$\lg \frac{[\text{H}]_t \text{St}}{\text{St} [\text{H}]_0}$	$\frac{[\text{H}]_t}{\text{St}}$	$\lg \frac{[\text{H}]_t \text{St}}{\text{St} [\text{H}]_0}$
0	0.240	-----	0.750	-----
5	0.228	0.023	0.740	0.006
10	0.192	0.097	0.725	0.015
15	0.175	0.137	0.720	0.018
20	0.150	0.204	0.715	0.021
25	0.128	0.273	0.705	0.027
30	0.105	0.359	0.690	0.036
40	0.080	0.477	0.680	0.043
50	0.055	0.640	0.665	0.052

$$[\text{H}]:[\text{H}] = 1:4$$

0	0.200	-----	0.800	-----
5	0.185	0.034	0.790	0.006
10	0.170	0.071	0.780	0.011
15	0.150	0.125	0.770	0.017
20	0.120	0.222	0.760	0.022
25	0.100	0.301	0.750	0.028
30	0.070	0.456	0.725	0.043
40	0.050	0.602	0.715	0.049
50	0.040	0.699	0.700	0.058



Bel.-Dauer (min)	$\frac{[\text{X}]_t}{[\text{St}]}$	$\lg \frac{[\text{X}]_t[\text{St}]}{[\text{St}][\text{Y}]_0}$	$\frac{[\text{Y}]_t}{[\text{St}]}$	$\lg \frac{[\text{Y}]_t[\text{St}]}{[\text{St}][\text{X}]_0}$
0	0.160	-----	0.860	-----
5	0.140	0.058	0.845	0.008
10	0.115	0.143	0.820	0.021
15	0.105	0.183	0.810	0.026
20	0.090	0.250	0.800	0.031
25	0.070	0.359	0.780	0.042
30	0.055	0.536	0.760	0.054
40	0.040	0.602	0.750	0.059
50	0.025	0.806	0.730	0.071



0	0.090	-----	0.860	-----
5	0.040	0.352	0.820	0.021
10	0.025	0.534	0.790	0.037
15	0.018	0.699	0.770	0.048
20	0.008	0.954	0.730	0.071
25	-----	-----	0.700	0.089

Tab.45 Durch p-RB sensibilisierte konkurrierende Photo-oxygenierung von TME und 2-Methyl-buten-2 in Benzol bei 13°C.

(s. Abb. 7 ; S. 44)

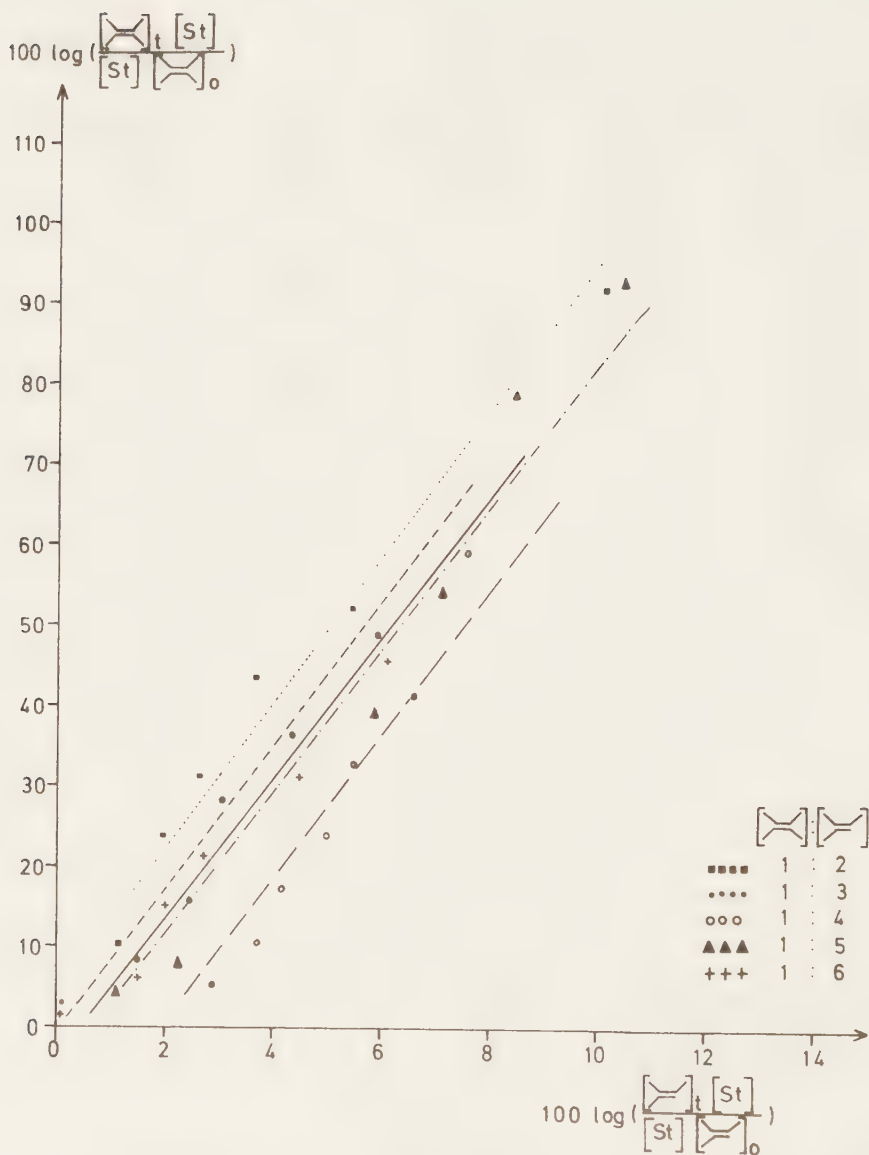


Abb. 41 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Tetrachlorkohlenstoff bei 13°C.
(Sensibilisator: p-RB)

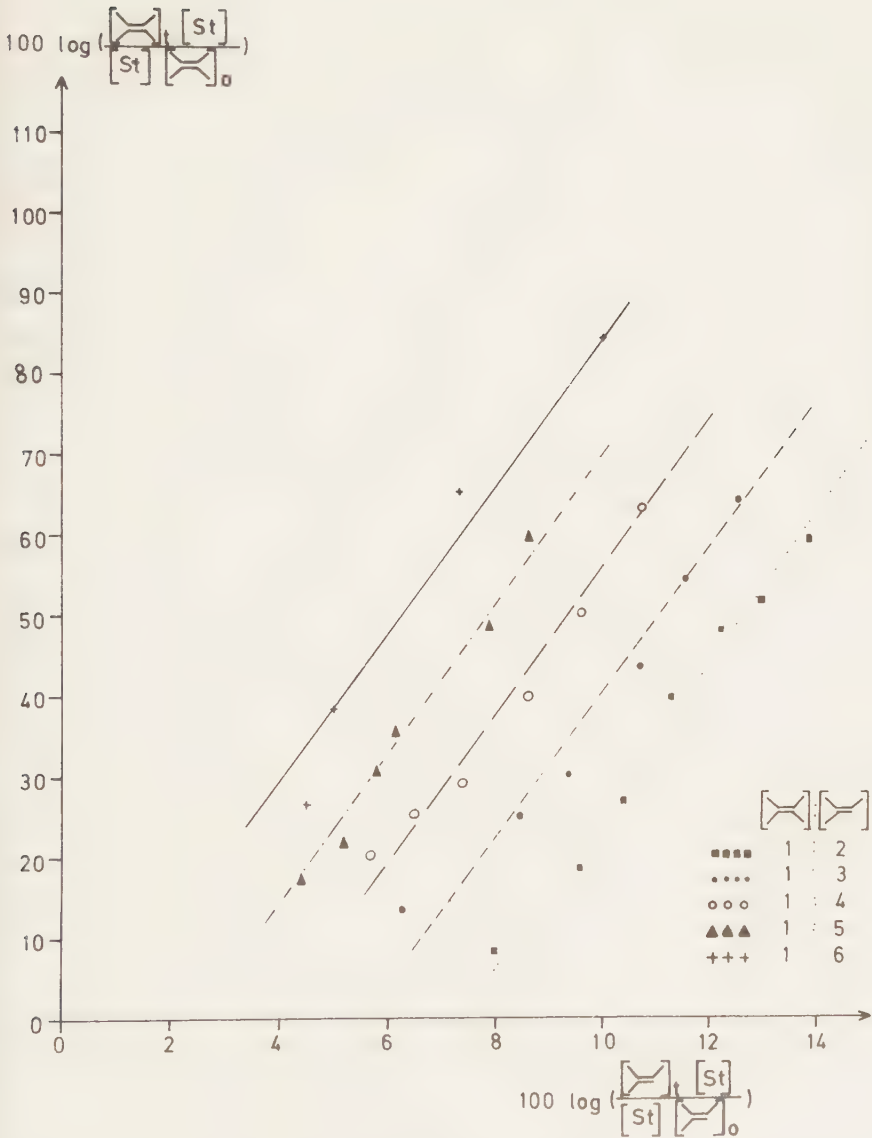


Abb. 42 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Schwefelkohlenstoff bei 13°C.
(Sensibilisator: p-RB)

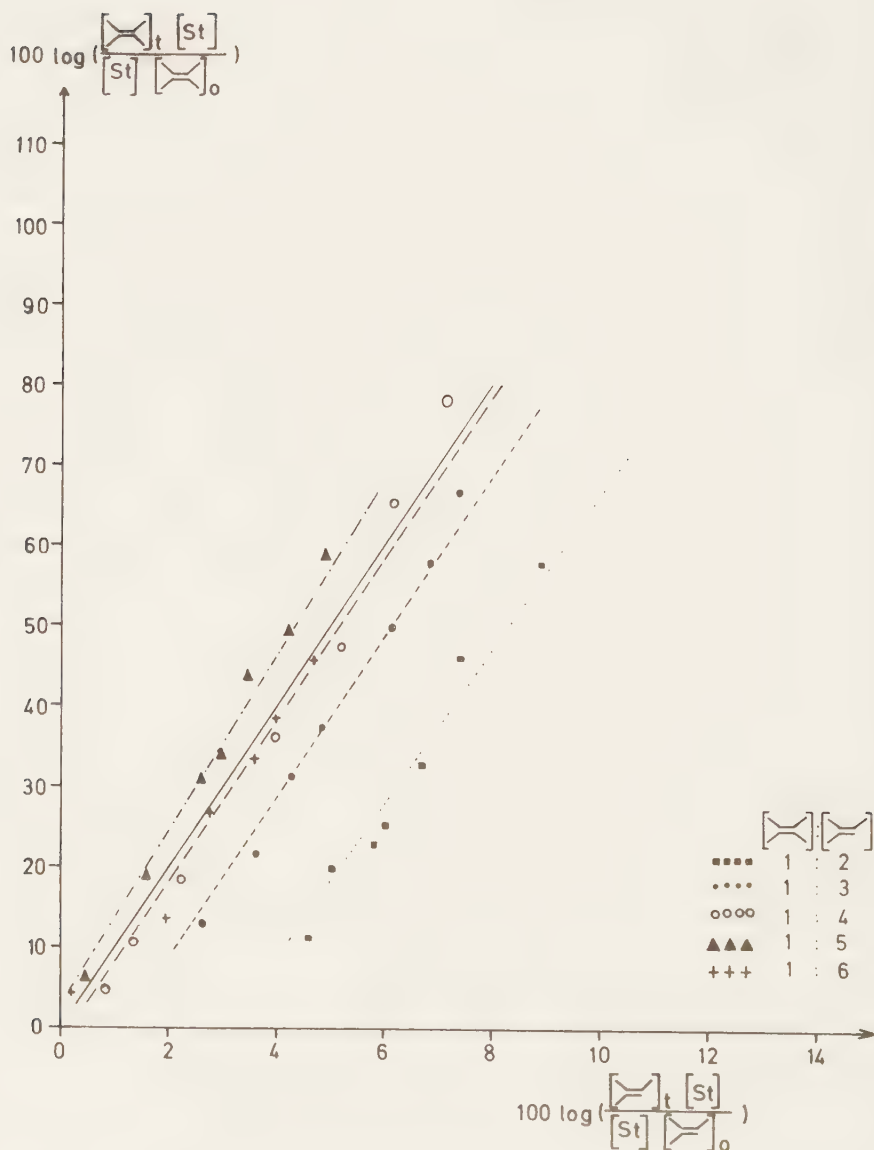


Abb. 43 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Methylenchlorid bei 13°C.
(Sensibilisator: p-RB)

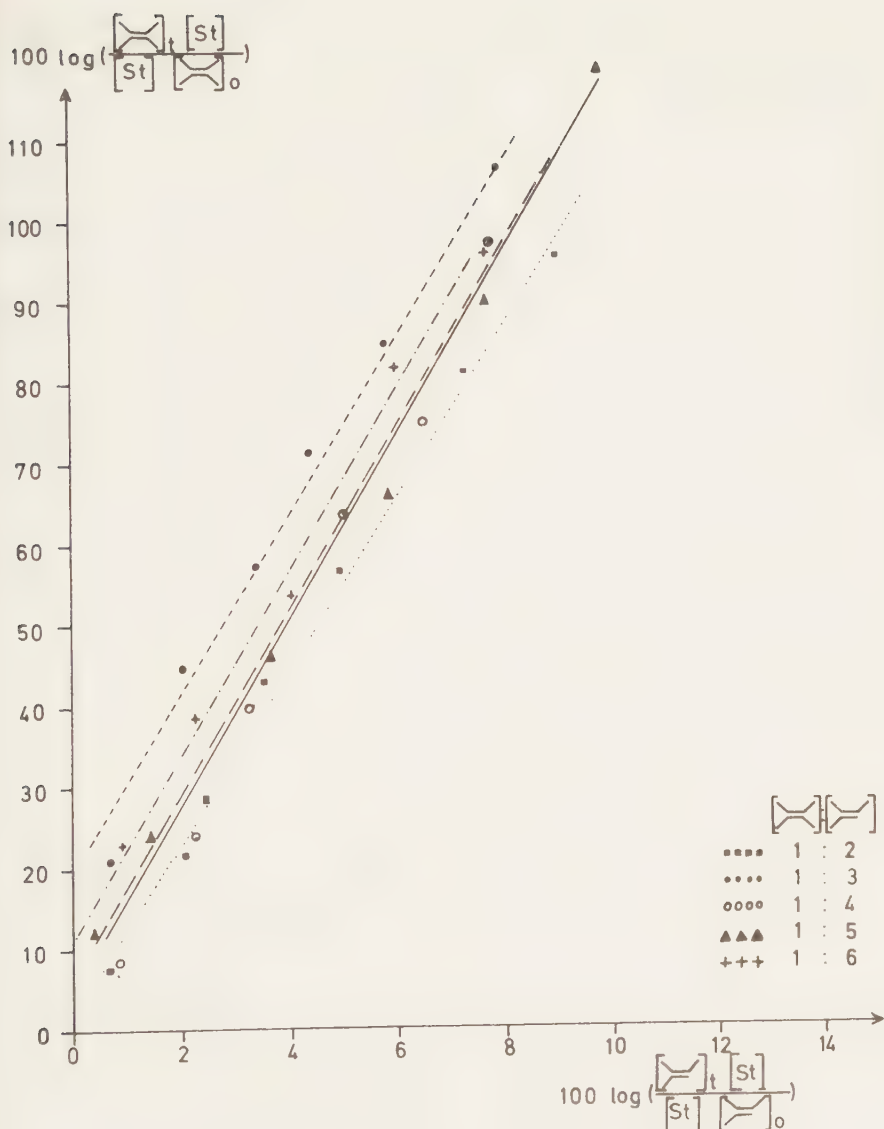


Abb. 44 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Chloroform bei 13°C.
(Sensibilisator: p-RB)

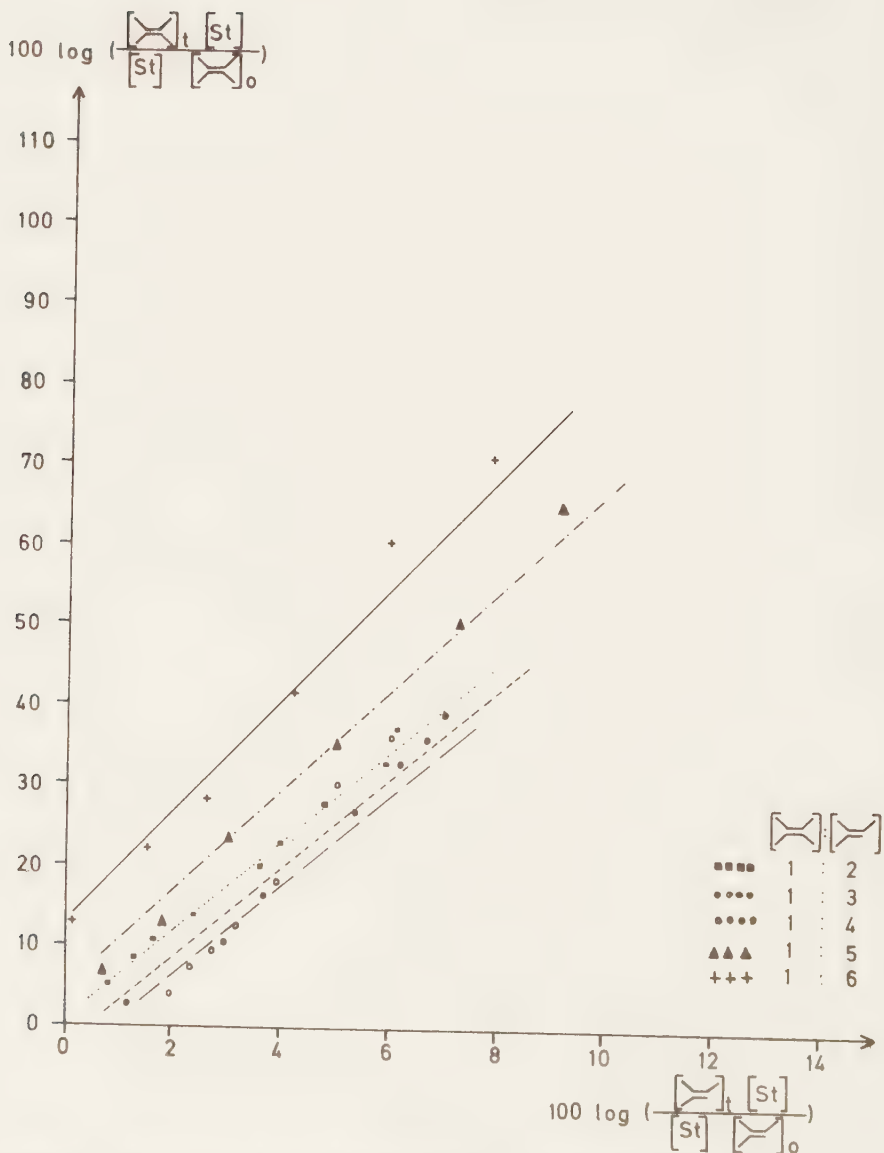


Abb. 45 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Pyridin bei 13 °C.
(Sensibilisator: p-RB)

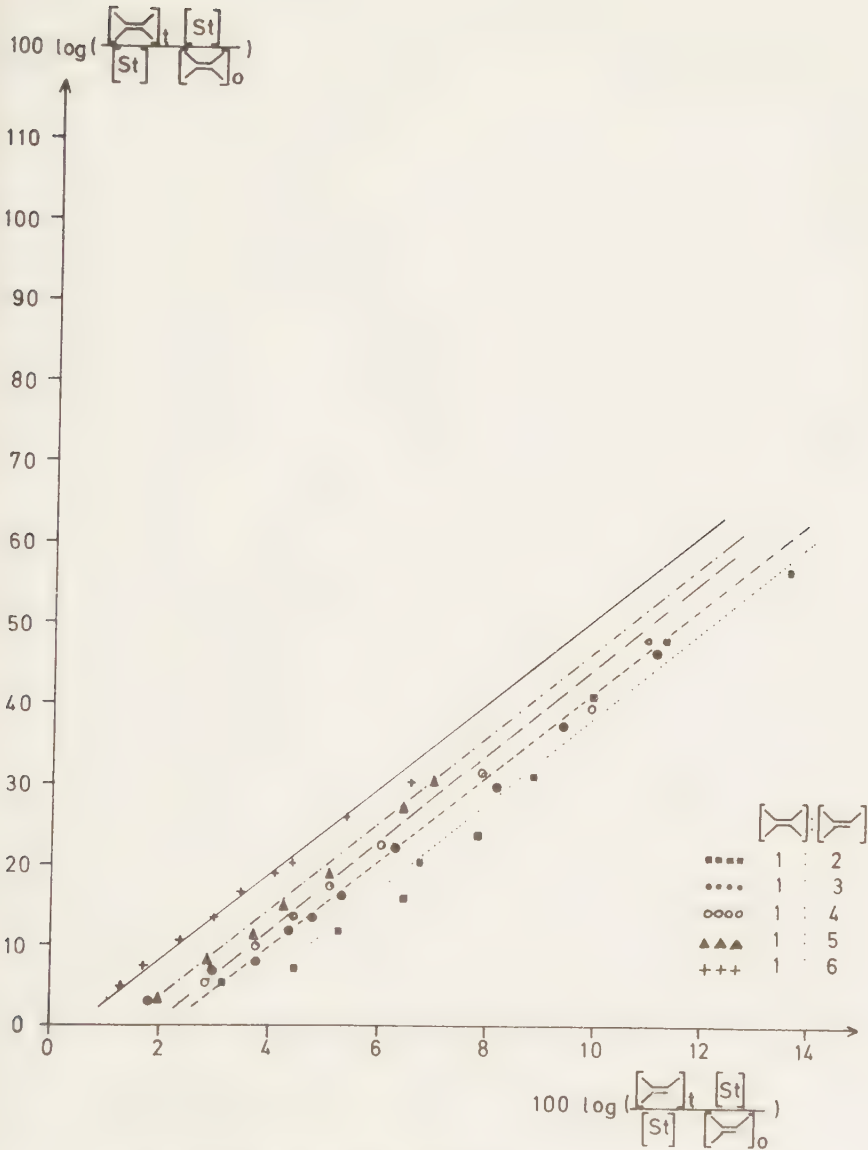


Abb. 46 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Acetonitril bei 13 °C.
(Sensibilisator: p-RB)

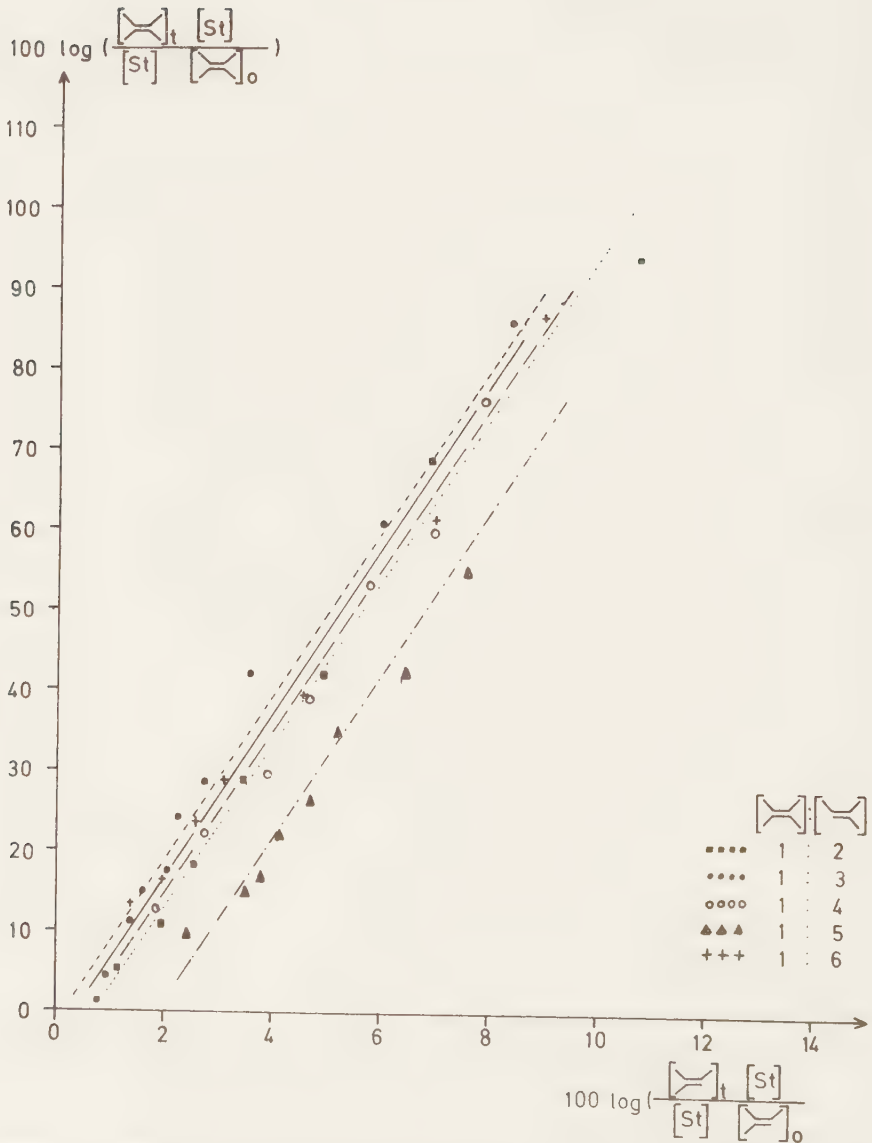


Abb. 47 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Aceton bei 13 °C.
(Sensibilisator:p-RB)

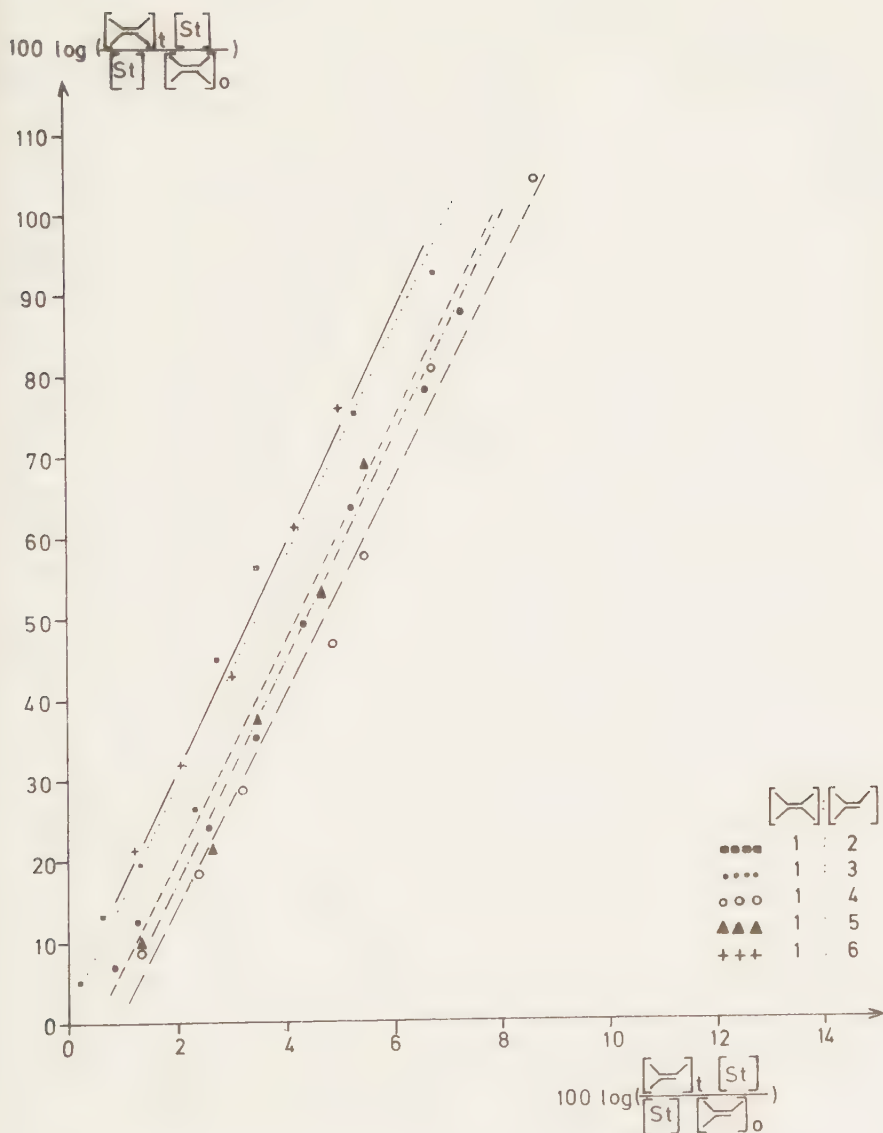


Abb. 48 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Aceton bei 13°C.
(Sensibilisator: Rose Bengal gelöst)

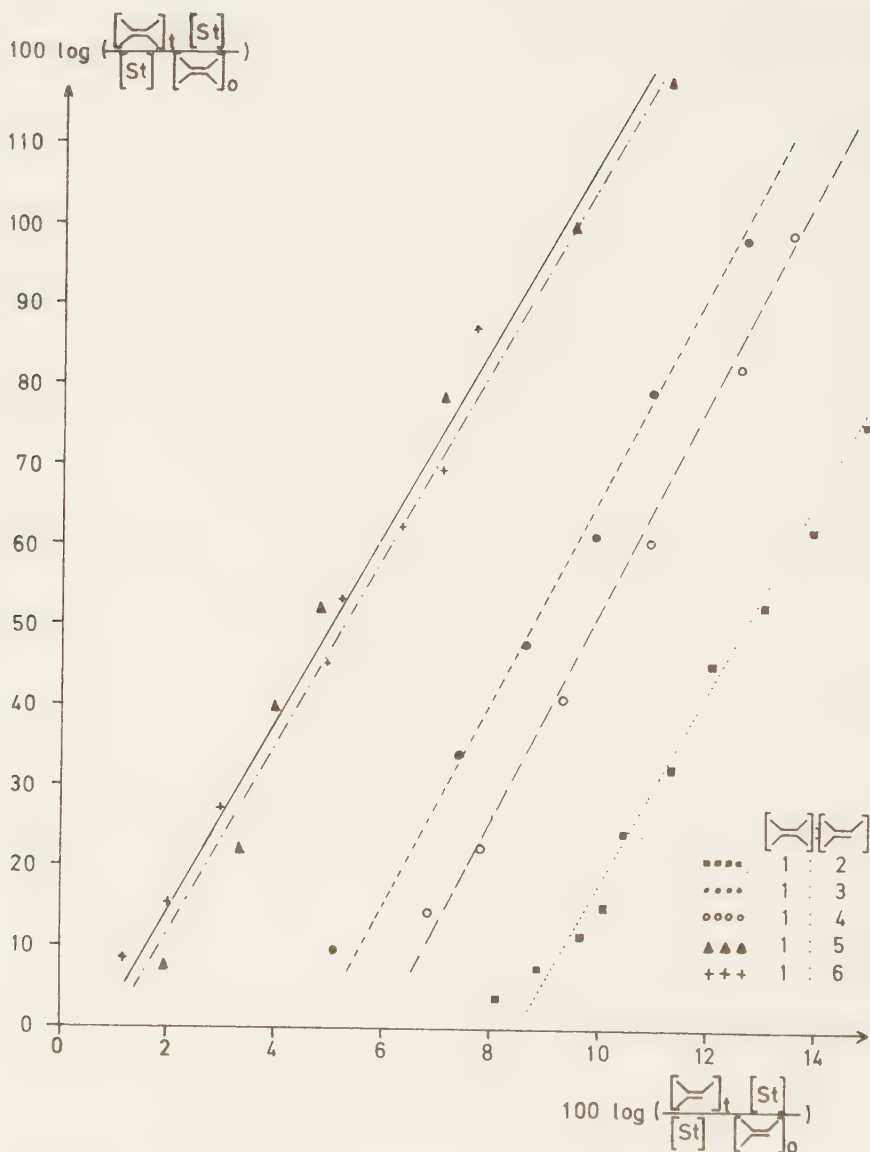


Abb. 49 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Methanol bei 13 °C.
(Sensibilisator: p-RB)

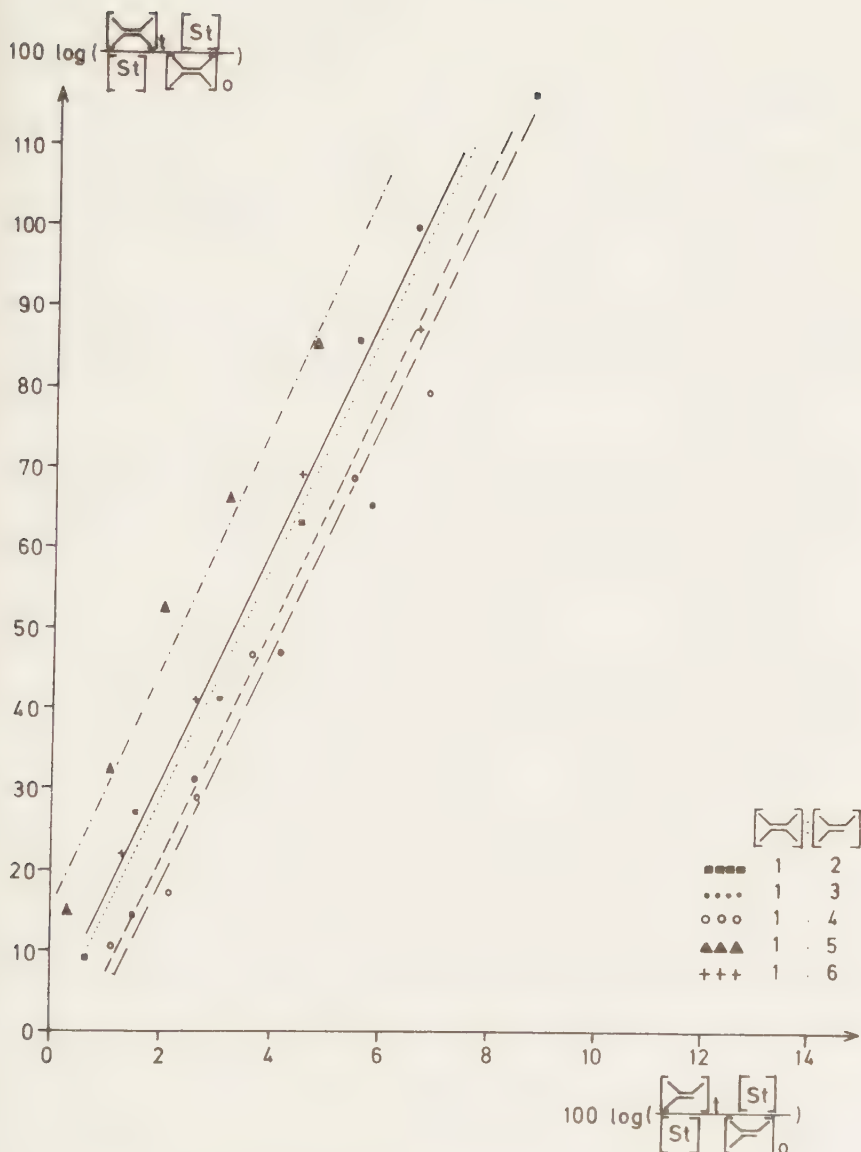


Abb. 50 Bestimmung der Konkurrenzkonstanten der photosensibilisierten Oxygenierung von 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 in Methanol bei 13°C.
(Sensibilisator: Rose Bengal gelöst)

III.3.5. Fehlerbetrachtung.

Bei den quantitativen Bestimmungen der Olefin-Konzentrationen sind folgende Fehlerquellen zu beachten:

a) Meßkolben und Vollpipetten, "Goldbrand".

Die Abweichungen vom Sollwert betragen bei Meßkolbenvolumina 0,1 %, bei den Vollpipetten 0,1 - 0,6 %.

b) Spritzen.

Die Abweichungen vom Sollwert betragen 1 - 2 %.

c) Olefin-Konzentrationen.

Sie wurden durch Abwiegen auf $\pm 0,2$ % bestimmt (s. Kap. III. 2.6.; S. 169).

Das flüchtige 2-Methyl-buten-2 ließ man in den mit 30 ml Lösungsmittel beschickten, gewogenen Meßkolben einfließen, um vor allem Verdampfungsfehler beim Auffüllen mit Solvens zu vermeiden. Der Verdampfungsverlust, der bei etwa siebenmaligem Öffnen des Belichtungsgefäßes für ca. 20 sec beim Versuch entstand, wurde auf der Analysenwaage im Blindversuch zu etwa 2 % des 2-Methyl-buten-2 - Gehalts bestimmt. Allerdings mußten wegen des starken Mitreißen der Lösung durch die Gummimembranpumpe Fehler bis zu 5 % in Kauf genommen werden.

d) Effizienz des p-RB zur $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung (s. Kap. III.2.6.; S. 169).

e) Das gaschromatographische System und die Auswertung.

Bei Anfertigung mehrerer Chromatogramme von einer zu analysierenden Probe ergaben sich Fehler bis zu 4 %. Die Ursachen liegen einerseits im gaschromatographischen System, andererseits in der Auswertung. Es wurden von jeder Probe zwei Chromatogramme angefertigt und das Ergebnis gemittelt.

Es resultiert ein Gesamtfehler von etwa 10 %.

III.4. Photochemische und thermische Reaktionen von
1.4-Dithiinen.

III.4.1. Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung
der Ausgangsmaterialien.

Tetracyanethylen, Fluka, purum, wurde zweimal bei 95°C/1 Torr
sublimiert; Schmp. 198 - 199.5°C.

Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Fluka.
Die käuflichen Produkte wurden durch Umkristallisieren aus
Ether analysenrein erhalten.

Acetylen-Derivate:

Die käuflichen Präparate Acetylendicarbonsäuredimethylester,
Fluka, und Diphenylacetylen, EGA-Chemie, wurden durch frak-
tionierte Destillation unter Stickstoff an einer 30-cm-Vi-
greuxkolonne bzw. durch Umkristallisation aus Methanol/Petrol-
ether analysenrein erhalten.

Phenylpropionlsäuremethylester und Propionlsäuremethylester wur-
den aus den käuflichen Acetylen-carbonsäuren (EGA-Chemie) durch
säurekatalysierte Veresterung mit Methanol in ca. 75 %iger
Ausbeute dargestellt.

Propionlsäuremethylester: $K_p = 101 - 102^{\circ}\text{C}$;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.12 (s, 1H), 3.80 (s, OCH_3)

IR (KBr): 2220 (C C), 1720 (COOCH_3) cm^{-1}

Phenylpropionlsäuremethylester: $K_p = 132 - 133^{\circ}\text{C}/16$ Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.18 - 7.68 (m, 5H), 3.77 (s, OCH_3)

IR (KBr): 2220 (C C), 1725 (COOCH_3) cm^{-1} .

1.2-Bis(ethylthio)ethin (Lit. 131)

2.1 g (0.3 at) Lithium wurden zu 500 ml flüssigem Ammoniak
gegeben. Zur Lithiumamid-Lösung setzte man innerhalb von
15 Minuten 14.5 g (0.15 Mol) Dichlorethylen im gleichen Vo-
lumen Ether zu. Eine heftige Reaktion setzte ein. Es bil-

dete sich eine dunkle Lösung, die einen grauen Niederschlag enthielt. Nach etwa 15 Minuten wurden 18.5 g (0.15 Mol) Diethylendisulfid innerhalb von 10 Minuten zugesetzt und noch 9 Stunden gerührt. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in destillierten Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase mehrmals ausgeethert, die vereinigten Etherextrakte mit MgSO_4 getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Bei $88^\circ\text{C}/9$ Torr gingen 18 g (= 82 %) 1.2-Bis(ethylthio)ethin über.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.25 (t, CH_3), 2.53 (q, CH_2)

IR (KBr): 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$:	(146)	Ber. C 49.32	H 6.85	S 43.84
		Gef. C 49.63	H 6.81	S 43.96

1.4-Dithiin(1)

a) Isomerisierung von trans-1.2-Dichlorethylen zu cis-1.2-Dichlorethylen.

440 ml (566 g = 5.84 Mol) trans-1.2-Dichlorethylen (Merck) wurden mit 7 ml Brom versetzt und bei Raumtemperatur und unter starkem Rühren zehn Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt. Das leicht gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde über eine 1 m Raschigkolonne bei Normaldruck fraktioniert destilliert. Cis-1.2-Dichlorethylen wurde ab 59°C aufgefangen. Der ab 48°C übergehende Vorlauf wurde erneut der Isomerisierung zugeführt.

Ausbeute: ca. 300 ml cis-1.2-Dichlorethylen (= 70 %)

Physikalische Daten:

	trans-Verbindung	cis-Verbindung
Molekulargewicht:	96.94	96.94
Schmelzpunkt $^\circ\text{C}$:	- 50.00	- 80.50
Siedepunkt $^\circ\text{C}$:	47.50	60.30
Dichte g/cm^3 :	1.2565 ²⁰ ₄	1.2873 ²⁰ ₄
Brechungsindex :	1.449 ²⁰	1.4454 ²⁰

b) Darstellung des cis-Dibenzyl-ethyldithioethers.

228 g (1.802 Mol) Benzylchlorid, 152 g (2.0 Mol) Thioharnstoff und 400 ml Ethanol wurden sechs Stunden lang unter Rückfluß gehalten (Badtemperatur: 105 - 125°C). Nach Zugabe von 2 l Ethanol und 570 g (10.16 Mol) Kaliumhydroxid ließ man weitere 4 Stunden Rückflußkochen. Unter Stickstoffatmosphäre tropfte man zur siedenden Lösung innerhalb einer Stunde 120 g (1.23 Mol) cis-1.2-Dichlorethylen. Nach Beendigung des Zutropfens ließ man noch 5 bis 6 Stunden unter Rückfluß kochen, trennte den Niederschlag ab, spülte mehrmals mit heißem Ethanol nach und kristallisierte das Über Nacht ausgeschiedene Rohprodukt aus etwa 2.5 l Ethanol um. Man erhielt weiße, glänzende Nadeln (Schmp. 61°C).

C ₁₆ H ₁₆ S ₂ : (272)	Ber.	C 70.58	H 5.81	S 23.53
	Gef.	C 69.66	H 5.84	S -----

c) Darstellung des Dinatrium-cis-dimercaptoethylens durch reduktive Entbenzylierung des cis-Dibenzylethyldithioethers.

Zu einer Lösung von 163 g (0.6 Mol) cis-Dibenzylethyldithioether in 600 ml Ethanol gab man bei einer Badtemperatur von 105°C sukzessive, anfangs sehr langsam 120 g (5.2 Val) Natrium in kleinen Portionen zu. Zunächst wurde nur gelegentlich, nach Beginn der Ausscheidung von Dinatrium-cis-dimercaptoethylen jedoch energisch gerührt. Schließlich resultierte ein zäher Substanzbrei, in dem fein verteilt geschmolzenes Natrium vorlag. Man ließ anschließend 1 l Ethanol bei kräftigem Rühren und Ansteigen der Temperatur auf 120°C innerhalb von ca. 20 Minuten zufließen und hielt noch 45 - 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 130°C. Nach Entfernen des Heizbades fügte man 1 l Toluol und 0.5 l Alkohol zu, kühlte unter Stickstoffschutz auf

Raumtemperatur ab und filtrierte unter N_2 .

Das Präparat war nicht völlig analysenrein, genügte aber für weitere Umsetzungen. Versuche, es aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren, verliefen erfolglos.

$C_2H_2S_2Na_2$:	(136.1)	Ber.	C 17.64	H 1.48
		Gef.	C 17.43	H 2.05

Die trockene Substanz darf nur unter N_2 gelagert werden; Explosionsgefahr an der Luft.

d) Darstellung des 1.4-Dithiins(1)

Zu 400 ml Ammoniak wurden unter Rühren 13.6 g (0.1 Mol) Dinatrium-cis-dimercaptoethylen zugesetzt. Zur zitronengelben Lösung gab man portionsweise 1.15 g (0.05 Val) Natrium unter starkem Rühren zu. Nach Zugabe des Natriums wurden 7.6 ml (0.1 Mol) cis-1.2-Dichlorethylen zugetropft. Die zitronengelbe Farbe der Lösung verschwand. Die Lösung trübte sich durch ausgeschiedenes Natriumchlorid. Nach dem Zutropfen ließ man noch zwei Stunden rühren. Zur Zerstörung des Natriumamids wurden in kleinen Anteilen insgesamt 4.6 g Ammoniumchlorid zugegeben. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in destilliertem Wasser aufgenommen, mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherextrakte mit $MgSO_4$ getrocknet.

Nach Abziehen des Ethers wurde das zurückbleibende rote, leichtbewegliche Öl der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Druck von 14 Torr wurde die bei $63^\circ C$ übergehende Fraktion aufgefangen.

$C_4H_4S_2$:	(116)	Ber.	C 41.38	H 3.45	S 55.17
		Gef.	C 41.27	H 3.41	S 55.23

1H -NMR ($CDCl_3$): 6.16 (s, 4H)

IR (KBr) 1531 (C=C) cm^{-1}

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.6372$

$\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ in nm (log ϵ) : 207 (3.663); 254 (3.215) (Schulter);
262 (3.699); 271 (3.615) (Schulter);

1.4-Dithien (2)

Die Darstellung des 1.4-Dithiens erfolgte durch Umsetzung von Dinatrium-cis-dimercaptoethylen mit 1.2-Dibromethan in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid.

Vorschrift: Analog zur Darstellung des 1.4-Dithiins.

Ansatz: 400 ml Ammoniak

20 g (0.15 Mol) Dinatrium-cis-dimercaptoethylen

15 ml (0.15 Mol) 1.2-Dibromethan

0.3 g (0.10 Mol) Natrium

Ausbeute: 70 %, schwach gelb gefärbtes, leicht bewegliches Öl, ($K_p = 101^{\circ}\text{C}/29 \text{ Torr}$)

$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2$:	(118.2)	Ber.	C 40.61	H 5.08	S 54.15
		Gef.	C 40.63	H 5.05	S 54.13

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.20 (s, $\text{H-C}=\text{C-H}$); 3.18 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

IR (KBr): $1533 \text{ (C}=\text{C)} \text{ cm}^{-1}$

Brechungsindex: $n_D^{25} = 1.6295$

$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ in nm ($\log \epsilon$): 229 (3.607); 263 (3.607)

2.5-Diphenyl-1.4-Dithiin.(3)

a) Darstellung des Natrimphenacylthiosulfats.

Eine Lösung von 20 g (0.1 Mol) Phenacylbromid in 200 ml 70 %igem Ethanol wurde mit 24.8 g (0.1 Mol) Natriumthiosulfat-pentahydrat versetzt und unter Rühren zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Ethanol destillierte während dieser Zeit ab. Die Mischung wurde in einem Eisbad gekühlt und die weißen Kristalle abfiltriert. Das Bunte-Salz wurde aus 95 %igem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 85 %.

b) Darstellung des 2.5-Diphenyl-1.4-Dithiin(3).

Das Natriumphenacylthiosulfat (0.1 Mol) wurde in einer Mischung von 150 ml Wasser, 150 ml Eisessig und 75 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Unter Rühren wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Das Rückflußkochen wurde noch 4 Stunden fortgesetzt. Der beim Abkühlen ausfallende Feststoff wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 70 %, gelbe Kristalle, Schmp. 116 - 117°C.

$C_{16}H_{12}S_2$:	(268)	Ber. C 71.60	H 4.51
		Gef. C 71.77	H 4.68

1H -NMR ($CDCl_3$): 6.38 (s, 2H), 7.40 (m, 10 H)

IR (KBr): 770, 800 - 862, 1000 - 1250, 1430 - 1666, 3030;

$\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$ in nm (log ϵ): 261 (4.343); 309 (3.928)

1.4-Oxathien (4).

Eine Mischung von 60 g (0.48 Mol) Dimethylchloracetal, 47.4 g (0.48 Mol) Monothioglykol und 0.5 g p-Toluolsulfonsäure wurde langsam auf 80°C erhitzt und etwa 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die resultierende Mischung wurde mit K_2CO_3 versetzt, mit Ether extrahiert und destilliert. Die erste Fraktion ($K_p = 53^\circ C/22$ Torr; 3.0 g) bestand aus 1.4-Oxathien, die zweite aus 2-Methoxy-1.4-oxathian ($K_p = 71^\circ C/10$ Torr; 33.3 g)

In einem Destillationskolben mit einer 30 cm-Vigreux-Kolonne wurden 30 g (0.22 Mol) 2-Methoxy-1.4-oxathian und 0.5 g Phosphorpentoxid vorgelegt. Die Mischung wurde langsam auf 160°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, solange Methanol

abdestillierte. Der Rückstand wurde dann bei vermindertem Druck destilliert. Man gewann 17.23 g (76 %) p-Oxathien ($K_p = 54^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{OS}$:	(102)	Ber. C	47.03	H	5.92
		Gef. C	47.18	H	6.16

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 4.23 (m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.93 (m, $\text{CH}_2\text{-S}$) (Lit. 132)

IR (KBr): 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
max in nm (log): 229 (3.582)

2.3;5.6-Bis [trimethylen] 1.4-dithiin.(5)

a) Darstellung des 2-Chlorcyclopentanons.

Die Chlorierung des Cyclopentanons wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Godchot und Taboury (Lit. 133) durchgeführt. 134.4 g Cyclopentanon wurden mit Chlor so begast, daß die Temperatur durch Kühlung mit Wasser auf 20°C gehalten werden konnte. Sobald 44,5 g Gewichtszunahme erreicht waren, wurde im Vakuum destilliert. Es wurden nach Redestillation 50 g (61 %) 2-Chlorcyclopentanon erhalten ($K_p = 76^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$).

b) Darstellung des 2-Mercaptocyclopentanons.

Zu einer H_2S -gesättigten Natriummethylat-Lösung (10 g Natrium in 200 ml absoluten Methanol) wurden bei -10°C unter Einleiten von H_2S langsam 47.6 g 2-Chlorcyclopentanon zugetropft. Nach Filtration von NaCl , Hydrolyse und Ether-Extraktion wurde im Vakuum destilliert. Man erhielt 30 g (66 %) 2-Mercaptocyclopentanon als farblose, übel riechende Flüssigkeit ($84^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$).

c) Darstellung von 2.3;5.6- Bis trimethylen 1.4-dithiin.(5)

10 g 2-Mercaptocyclopentanon wurden mit 150 ml 2 n HCl 8 Stunden unter Rühren auf 70°C erhitzt. Über Nacht kristallisierte die Substanz aus. Es waren farblose Kristalle (Schm. 75°C) Ausbeute: 4.8 g (57 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_2$	(196.3)	Ber. C	61.17	H	6.16	S	32.66
		Gef. C	61.11	H	6.30	S	32.82

III.4.2. Photochemische Arbeitsmethoden.

Die Photoreaktionen wurden in Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt.

III.4.2.1. Durchführung der Belichtungen.

Für präparative Belichtungen stand eine Solidex-Tauchlampenapparatur mit der Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Philips) oder eine Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger und externer Einstrahlung von nahezu monochromatischem Licht zur Verfügung (Abb. 51 und 52).

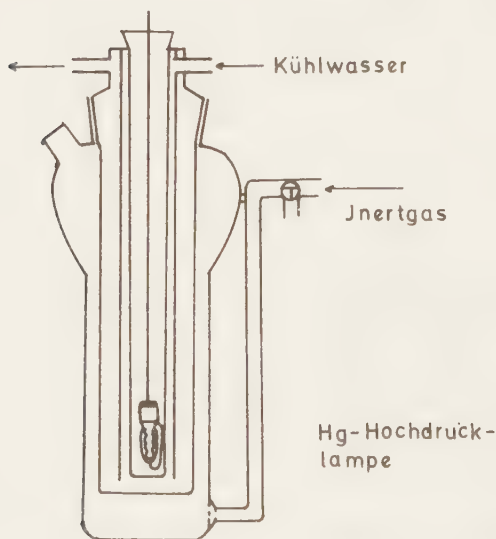


Abb. 51 Solidex-Tauchlampenapparatur A)

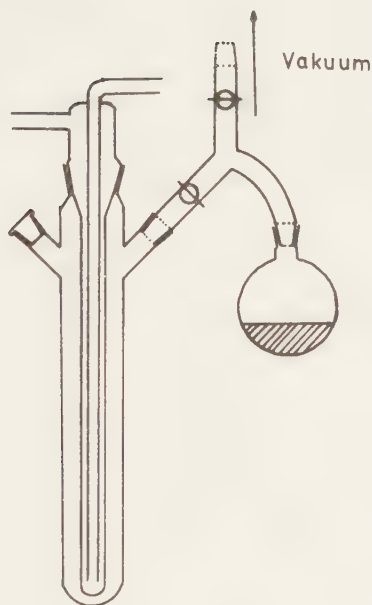


Abb. 52 Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger B)

Als Strahlungsquelle diente ein photochemischer Reaktor Rayonet RPR 206 nach Srinivasan-Griffin der Fa. Southern, New England, Ultraviolet Company. Der Reaktor enthält 16 kreisförmig angeordnete Quecksilberniederdrucklampen aus Vycor, die monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ aussenden. Belichtungen bei 300 nm und 350 nm können mit Lampen durchgeführt werden, deren Emissionsmaximum durch einen Fluoreszenzleuchtstoff im angegebenen Bereich liegt.

Für Belichtungen bei 254 nm wurden Reaktionsgefäße aus Quarz, für Belichtungen bei 300 nm und 350 nm Reaktionsgefäße aus Solidex eingesetzt.

Um Löschreaktionen durch molekularen Sauerstoff auszuschalten, wurden die Photolysen mit vollständig entgasten Lösungen ausgeführt.

Dazu diente folgender Versuchsaufbau:

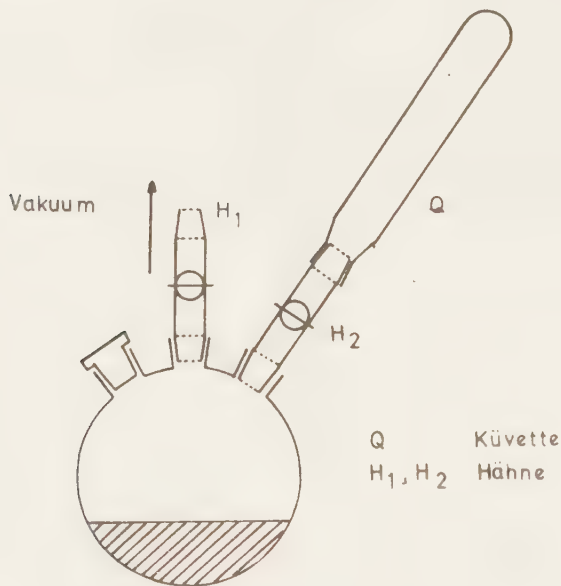


Abb. 53 Photolyseapparat ohne Kühlung C)

Der innere Durchmesser beträgt bei den Rundküvetten ohne Kühlung ca. 1 cm, das Volumen der Belichtungslösung 10 ml. Die Reaktionsgefäße werden in der Mitte des Reaktors aufgehängt. Die Temperatur der Belichtungslösung bei Küvetten ohne Kühlfinger wird durch einen kleinen Ventilator am Boden des Reaktors auf 30 - 35°C gehalten.

III.4.2.2. Vorbereitung der Belichtungsproben.

Bei Belichtungen mit der Tauchlampenapparatur (Abb. 51; S. 196) wurde das Belichtungsgut mindestens 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Auch während der Belichtung perlte ein schwacher Stickstoffstrom durch die magnetisch gerührte Lösung.

Belichtungen mit den Reaktionsgefäßen B und C (Abb. 52 und 53; S. 197 und 198) wurden mit entgasten Lösungen durchgeführt. Die Entgasung der Lösungen erfolgte nach der im Arbeitskreis üblichen freeze-pump-thaw-Methode.

III.4.3. Isolierung und Identifizierung der Belichtungsprodukte.

III.4.3.1. Die Dimerisierung von $\underline{3}$.

2.68 g (0.01 Mol) $\underline{3}$ wurden in 100 ml Lösungsmittel (Dioxan, Benzol, Cyclohexan, Aceton, Ether, Methylenchlorid und Chloroform) gelöst und 30 Minuten mit Stickstoff begast. Unter magnetischem Rühren und ständiger Stickstoffbegasung wurde die Lösung 18 Stunden lang belichtet. Längere Belichtungszeiten erwiesen sich insofern als ungünstig, da sich das Dimerisationsprodukt zum Teil am Lampenschacht abschied, zu einem harzigen Produkt zersetzt wurde und die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht verhinderte.

Der während der Belichtung ausgefallene, gelblich-weiße Feststoff wurde nach Beendigung der Belichtung abfiltriert und in siedendem n-Hexan aufgenommen. Nach nochmaliger Filtration blieb ein weißes Pulver zurück.

Die Belichtungslösung wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer eingeeengt, der zähe, ölige Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und mit präparativer Dickschichtchromatographie aufgetrennt. Man entwickelte zweimal mit Toluol bis zum Platten-

rand. Nach den beiden Entwicklungen wurde Methylenchlorid zugesetzt, um die am unteren Plattenrand befindliche Zone noch aufzutrennen. Im Chromatogramm erschien jedoch nur eine Zone, die dem Edukt entsprach.

Dimerisationsprodukt (Ausbeute: 73 %):

$C_{32}H_{24}S_4$ (536)	Ber.	C 71.60	H 4.51	S 23.88
	Gef.	C 71.54	H 4.47	S 23.97

(Spektroskopische Daten: s. Kap. II.4.3.1. S. 143).

III.4.3.2. Die Dimerisierung von 1.

1.16 g (0.01 Mol) 1 wurden in 100 ml Lösungsmittel (Dioxan, Benzol, Cyclohexan, Aceton, Ether, Methylenchlorid und Chloroform) gelöst und unter N_2 -Begasung und magnetischem Rühren 18 Stunden lang belichtet.

Die Belichtungslösung wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer eingeengt. Dabei schied sich das Dimerisationsprodukt quantitativ ab. Es wurde abfiltriert und der gelbliche, ölige Rückstand dickschichtchromatographisch aufgetrennt. Als Laufmittel diente ein Gemisch von Toluol und Methylenchlorid ($C_6H_5-CH_3$: 80 ml; CH_2Cl_2 : 20 ml). Es resultierte eine Zone, die dem unumgesetzten Edukt zuzuordnen war.

Dimerisationsprodukt (Ausbeute: 77 %)

$C_8H_8S_4$ (232)	Ber.	C 41.38	H 3.45	S 55.17
	Gef.	C 41.69	H 3.56	S 55.00

(Spektroskopische Daten: s. Kap. II.4.3.2. S. 144).

Die Bestrahlungen von 1 und 2 wurden auch mit entgasten Lösungen in Apparatur B (Abb. 52, S. 197) bei 254 nm und 300 nm durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu III.4.3.1. bzw. III.4.3.2..

III.4.3.3. Photochemische Additionsversuche.

Die photochemischen Additionsversuche wurden in den Belichtungsapparaturen A und C (s. S. 196 und S. 198) durchgeführt. Als Lichtquelle diente entweder der Srinivasan Griffin-Reaktor RPR 208 mit den Wellenlängen 254 nm und 300 nm oder die Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W.

0.01 Mol der Schwefelverbindungen

1 (= 1.16 g)

2 (= 1.18 g)

3 (= 2.64 g)

4 (= 1.02 g)

wurden mit 0.01 Mol folgender Reaktionspartner

Dimethylmaleinsäureanhydrid (= 1.28 g)

Maleinsäureanhydrid (= 0.98 g)

Acetylendicarbonsäuredimethylester (1.42 g)

Propiolsäuremethylester (= 0.84 g)

Phenylpropiolsäuremethylester (= 1.60 g)

1.2-Bis(ethylthio)ethin (= 0.73 g)

in (a) Benzol, (b) Aceton und (c) Cyclohexan (100 ml) gelöst und bei Raumtemperatur unter N_2 6 Stunden bestrahlt.

Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden die Dimerisationsprodukte im Falle von 1 und 3 quantitativ gewonnen. Der Rückstand wurde dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Benzol/Chloroform). Die Additions Komponenten wurden in 96 - 98 %iger Ausbeute zurückerhalten.

III.4.3.4. Photochemische Additionsversuche von Maleinsäureanhydrid an 1 und 3 in Methylenbromid.

Die Versuche wurden in der Tauchlampenapparatur A (s. S. 196) durchgeführt. Als Lichtquelle diente die Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W.

0.01 Mol (2.64 g) 2 und 0.01 Mol (0.98 g) Maleinsäureanhydrid in 100 ml Methylenbromid wurden 8 Stunden bestrahlt. Die tiefrote Photolyselösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand der säulenchromatographischen Trennung unterworfen. 80 % unumgesetztes 2 wurden mit Toluol wiedergewonnen. Als zweite Zone folgte Maleinsäureanhydrid, das zu 98 % zurückerhalten wurde. Mit einem Gemisch Ethylacetat/Ethanol (80 ml : 20 ml) wurden die farbigen Produkte gewonnen. Sie fielen jedoch in so geringer Menge an, daß eine Identifizierung nicht möglich war.

Die Durchführung der Photolyse von 2 ohne Maleinsäureanhydrid und die Aufarbeitung der Photolyselösung erfolgte wie oben angegeben. 2 wurde in 80 %iger Ausbeute zurückgewonnen. Auch hier scheiterte die Identifizierung der farbigen Produkte an den viel zu geringen Mengen.

0.01 Mol (1.16 g) 1 und 0.01 Mol (0.98 g) Maleinsäureanhydrid in 100 ml Methylenbromid wurden 8 Stunden bestrahlt. Der schwarz-grüne, amorphe Feststoff wurde abfiltriert und die dunkelgrüne Photolyselösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rückstandes ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CHCl}_3$) wurden 1 zu 80 % und Maleinsäureanhydrid zu 98 % zurückerhalten.

Die Durchführung der Photolyse von 1 ohne Maleinsäureanhydrid erfolgte wie oben angegeben. Nach Abtrennung des Feststoffes und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde 1 destillativ zu 78 % zurückerhalten.

III.4.3.5. Zur Photooxidation von 1 und 2.

Die Versuche wurden in Apparatur A (S. 196) durchgeführt. Als Lichtquelle diente die Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W.

0.01 Mol (2.64 g) 3 wurden in 100 ml Aceton gelöst und unter ständiger O_2 -Begasung und magnetischem Rühren 10 Stunden belichtet. Der durch das Reaktionsmedium geführte Gasstrom wurde in eine 1n Natronlauge geleitet. Das bei der Belichtung entstehende CO_2 wurde als $BaCO_3$, H_2S als PbS mit essigsaurer $Pb(NO_3)_2$ -Lösung nachgewiesen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dickschichtchromatographisch aufgearbeitet. Es wurde zweimal mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethanol (80 ml : 20 ml) bis zum Plattenrand entwickelt. Es resultierten zwei Zonen, die Benzaldehyd und Benzoesäure zuzuordnen waren.

0.01 Mol (1.16 g) 1 wurden unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen 10 Stunden in 100 ml Aceton bestrahlt. Im durch die Photolyselösung geführten Sauerstoffstrom ließen sich H_2S und CO_2 nachweisen (siehe oben). Beim Einengen der Photolyselösung fiel das Dimere quantitativ aus. Die Rückgewinnung des unumgesetzten Edukts erfolgte mit Dickschichtchromatographie. Die Dimerisierungsreaktion von 1 konnte auch bei längerer Begasungszeit vor der Bestrahlung nicht verhindert werden.

III.4.4. Thermische Umsetzungen.

0.01 Mol der Schwefelverbindungen

1 (= 1.16 g)

2 (= 1.18 g)

3 (= 2.64 g)

4 (= 1.02 g)

wurden mit 0.01 Mol folgender Verbindungen

Dimethylmaleinsäureanhydrid (= 1.28 g)

Maleinsäureanhydrid (= 0.98 g)

Acetylendicarbonsäuredimethylester (= 1.42 g)

Propiolsäuremethylester (= 0.84 g)

Phenylpropionlsäuremethylester (= 1.60 g)

1.2-Bis(ethylthio)ethin (= 0.73 g)

in 35 ml Toluol gelöst und unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß drei Tage lang unter Rückfluß gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Toluol/Chloroform: 80 ml : 20 ml). Die Edukte wurden quantitativ zurückgewonnen.

0.01 Mol (1.16 g) 1 und 0.01 Mol (2.6 g) 2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-cyclopentadienon wurden in Toluol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung ließ sich mit Chloroform das Diels-Alder-Produkt gewinnen. Umkristallisieren aus Acetonitril ergab farblose Kristalle. Ausbeute 95 % = 3.5 g)

$C_{23}H_{22}OS_2$	(378)	Ber. C	73.02	H	5.82	S	16.93
		Gef. C	73.00	H	5.56	S	16.99

IV. Zusammenfassung.

1. Als ein für alle hier verwendeten Lösungsmittel geeigneter Sensibilisator zur Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$ erweist sich polymer gebundenes Rose Bengal (p-RB).
2. Die maximale O_2 -Übertragungsfähigkeit wird mit DMF und TME in O_2 -gesättigter Lösung mit der optimalen Konzentration an p-RB bestimmt.

Die optimale Konzentration des p-RB stellt einen ausschließlich durch die Intensität des verwendeten Strahlers bestimmten Grenzwert dar und ist lösungsmittelunabhängig.

Die Effizienz der Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$ hängt stark vom Lösungsmittel ab: je besser der polymere Träger in den verschiedenen Lösungsmitteln quillt, desto größer wird die maximale O_2 -Übertragungsfähigkeit.

3. Die verminderte Reaktivität di- und trialkylierter Olefine gegenüber tetraalkylierten liegt in der Abnahme der Elektronendichte der C=C-Doppelbindung begründet, und nicht darin, daß weniger reaktive Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren $O_2(^1\Delta_g)$ zu $O_2(^3\Sigma_g^-)$ löschen.
4. Die Akzeptorhalbwertskonzentrationen β (k_e/k_g) werden für 8 Monoolefine ermittelt und die absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g mit den in den verschiedenen Lösungsmitteln bekannten Lebensdauern von $O_2(^1\Delta_g)$ berechnet.

Die β -Werte werden nur geringfügig vom Lösungsmittel beeinflusst; die Variation des β -Wertes beläuft sich auf etwa den Faktor 10 für alle hier untersuchten Olefine und Lösungsmittel. Eine Vergrößerung der Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff läuft parallel mit einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g .

5. Die relativen Reaktivitäten von TME und 2-Methyl-buten-2 werden durch Konkurrenzversuche ermittelt und die absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_e für TME berechnet.

6. Die sensibilisierte Photooxygenierung aller in dieser Arbeit eingesetzten Olefine führt ausschließlich zu den entsprechenden Allylhydroperoxiden. Die Produktverteilung erweist sich als Lösungsmittelunabhängig. Weitere Produkte bilden sich nicht.
7. Die $\log k_g$ -Werte für 11 Lösungsmittel (bzw. Lösungsmittelgemische) sind lineare Funktionen des empirischen Polaritätsparameters E_T .
8. Auf der Grundlage des elektrostatischen Modells von Kirkwood errechnet man aus den Dipolmomenten der Edukte und der Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_g gegenüber $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ des Lösungsmittels Dipolmomente für die Übergangszustände der Reaktionen. Die Ergebnisse stützen den En-Mechanismus, können aber die Bildung einer Perepoxid-Zwischenstufe nicht ausschließen.
9. Die kinetischen Ergebnisse der $O_2(^1\Delta_g)$ -Additionen an einfache Monoolefine werden MO-Störungstheoretisch interpretiert. Dabei wird die drastisch vereinfachte Störungsgleichung 2. Ordnung auf die 1.3-Cycloaddition angewandt.
 Es wird gezeigt, daß neben der Energiedifferenz der $HOMO_{Olefin} - LUMO_{Singulett-Sauerstoff}$ -Wechselwirkung auch der Winkel, den der an der En-Reaktion teilnehmende Allylwasserstoff mit der Ebene der neu zu bildenden π -Bindung einnimmt, eine wichtige Funktion besitzt. Eine weniger "axiale" Anordnung des Allylwasserstoffatoms bedingt eine Reaktivitätsverminderung. Dies stützt die Vorstellung, daß im Übergangszustand sowohl das olefinische C-Atom als auch die $C-H_{Allyl}$ -Bindung betroffen sind.
10. Bei Untersuchungen über 1.4-Dithiine läßt sich feststellen:
 - a) Sie sind gegenüber gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Sauerstoff empfindlich.

- b) Sie bilden bei Bestrahlung in Lösung unter N_2 ein $[2 + 2]$ Cyclodimerisationsprodukt.
- c) Sie fungieren bei Diels-Alder-Reaktionen mit einem sehr reaktiven Dien als Dienophil.

Literaturverzeichnis

1. G.O. Schenck; Ind. Eng. Chem. 55, 40 (1963)
2. K. Gollnick und G.O. Schenck; Pure Appl. Chem. 9, 507 (1964)
3. H.L.J. Bäckström; Z. phys. Chem., B, 25, 99 (1934)
4. G.O. Schenck und H.D. Becker; Angew. Chem. 70, 504 (1958)
5. G.O. Schenck, H.D. Becker, K.H. Schulte-Elte und C.H. Krauch; Chem. Ber. 96, 509 (1963)
6. a H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirt und W. Baumeister; Chem. Ber. 66, 1588 (1933)
b H. Kautsky; Biochem. Z. 291, 271 (1937)
c H. Kautsky; Trans. Farad. Soc. 35, 216 (1939)
7. a Yu.A. Arbuzov; Russ. Chem. Rev. 34, 8 (1965)
b K. Gollnick und G.O. Schenck in J. Hamer (ed.): 1.4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, Inc., New York (N.Y.) 1967, S. 255
c K. Gollnick; Adv. Photochem. 6, 1 (1968)
d C.S. Foote; Accounts Chem. Res. 1, 104 (1968)
e T. Wilson und J.W. Hastings in A.C. Giese (Ed.): Photo-physiology. Academic Press, New York, N.Y. (1970), Vol. 5 S. 49
f A.M. Trozzolo (Ed.), Ann. N.Y. Acad. Sci. 171, 1 (1970)
g D.R. Kearns; Chem. Rev. 71, 395 (1971)
h W.R. Adams in R.L. Augustine und D.J. Trecker (eds.): Oxidation. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. (1971), Vol 2, chapter 2
i B. Stevens; Accounts Chem. Res. 6, 90 (1973)
k P. Lechtken; Chemie in unserer Zeit 8, 11 (1974)
8. J.C. Slater; Quantum Theory of Molecules and Solids; Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1963, Vol 1
9. G. Herzberg; "Spectra of Diatomic Molecules", 2nd ed., D. Van Nostrand Co., Princeton, N.Y., 1950

10. K. Kawaoka, A.U. Khan und R.D. Kearns; J. Chem. Phys. 46, 1842 (1967)
11. A.U. Khan und R.D. Kearns; J. Chem. Phys. 48, 3272 (1968)
12. R.A. Ackerman, J.N. Pitts, Jr. und R.P. Steer; J. Chem. Phys. 52, 1603 (1970)
13. A.U. Khan und M. Kasha; J. Am. Chem. Soc. 88, 1574 (1966)
14. S.J. Arnold, M. Kubo und E.A. Ogryzlo; Adv. Chem. Ser. 77, 133 (1968)
15. D.R. Kearns und A.U. Khan; Photochem. Photobiol. 10, 193 (1969)
16. D. Evans; Chem. Commun. 367 (1969)
17. R.P. Wayne; Adv. Photochem. 7, 311 (1969)
18. a W. Bader und E.A. Ogryzlo; Disc. Far. Soc. 37, 46 (1964)
b J.F. Noxon; Can. J. Phys. 39, 1110 (1961)
c E.J. Corey und W.C. Taylor; J. Am. Chem. Soc. 86, 3881 (1964)
19. K. Gollnick und G. Schade; Tetrahedron Lett. 1973, 857
20. K. Gollnick und D. Haisch; unveröffentl. Ergebnisse. D. Haisch; Dissertation Universität München 1976.
21. E.C. Blossey, D.C. Neckers, A.L. Thayer und A.P. Schaap; J. Am. Chem. Soc. 95, 5820 (1970)
22. C.S. Foote und S. Wexler; J. Am. Chem. Soc. 86, 3897 (1964)
23. a R.W. Murray und M.L. Kaplan; J. Am. Chem. Soc. 90, 535 (1968); *ibid.* 91, 5358 (1969)
b A.P. Schaap, K. Kees und A.L. Thayer; J. Org. Chem. 40, 1185 (1975)
24. H.H. Wasserman und J.R. Scheffer; J. Am. Chem. Soc. 89, 3073 (1967)
25. a J.A. Howard und K.U. Ingold; J. Am. Chem. Soc. 90, 1056 (1968)
b R.E. Kellog; J. Am. Chem. Soc. 91, 5433 (1969)

26. J.W. Peters, J.N. Pitts, Jr., J. Rosenthal und H. Fuhr; J. Am. Chem. Soc. 94, 4348 (1972)
27. E. Wasserman, V.J. Kuck, W.M. Delevan und W.A. Jager; J. Am. Chem. Soc. 91, 1040 (1969)
28. a S.J. Arnold und E.A. Ogryzlo; Can. J. Phys. 45, 2053 (1967)
b E.A. Ogryzlo und E.A. Pearson; J. Phys. Chem. 72, 2913 (1968)
c H. Fuhr und J. Stauff; Z. Naturforsch. 28 c, 302 (1973)
29. a R.J. McNeal und G.R. Cook; J. Chem. Phys. 45, 3469 (1966)
b *ibid.* 47, 5385 (1967)
c I.D. Clark und R.P. Wayne; Mol. Phys. 18, 523 (1970)
30. a G.J. Hoytink; Mol. Phys. 3, 67 (1960)
b S.J. Arnold, R.J. Browne und E.A. Ogryzlo; Photochem. Photobiol. 4, 963 (1965)
31. a C.S. Foote; Science, 162, 963 (1968)
b E.J. Bowen; Discuss. Faraday Soc., 14, 143 (1953)
c E.J. Bowen und E.J. Tanner; Trans. Faraday Soc., 51, 475 (1955)
d N. Sugiyama, M. Iwata, M. Yoshioka, K. Yamada und H. Aoyama; Chem. Commun., 1563 (1968)
e *ibid.* Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 1377 (1969)
32. K. Gollnick und G.O. Schenck; "Oxygen as a Dienophil", in 1.4-Cycloaddition Reactions: The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Synthesis, J. Hamer, Ed., Academic Press, New York 1967, S. 255, Kap. 10
33. E. Koch; Tetrahedron Lett., 24, 6295 (1968)
34. a G.O. Schenck; Ger. Pat. 933925 (December 24, 1943)
b G.O. Schenck; Naturwiss. 35, 28 (1948)
35. K. Alder, H. Söll und H. Söll; Ann. Chem. 565, 87 (1949)
36. W. Fenical, D.R. Kearns und P. Radlick; J. Am. Chem. Soc. 91, 3396 (1969)
37. K.R. Kopecky und C. Mumford; Can. J. Chem. 47, 709 (1969)
38. W. Fenical, D.R. Kearns und P. Radlick; J. Am. Chem. Soc. 91, 7771 (1969)

39. D.B. Sharp; American Chemical Society Meeting, 138. Abstr., p. 78 P, Sept. 1960
40. K.R. Kopecky und H.J. Reich; Can. J. Chem. 43, 2265 (1965)
41. a, C.S. Foote und J.W.-P. Lin; Tetrahedron Lett. 1968, 3267
b J.E. Huber; Tetrahedron Lett. 1968, 3271
42. D.A. Lightner und L.K. Low, J. Heterocycl. Chem. 12, 793 (1975)
43. H. Takeshita, A. Mori und S. Ohta; Bull. Soc. Chem. Japan 47, 2437 (1974)
44. a S. Mazur und C.S. Foote; J. Am. Chem. Soc. 92, 3225 (1970)
b P.D. Bartlett und A.P. Schaap; J. Am. Chem. Soc. 92, 3223 (1970)
45. a G. Rio und J. Berthelot; Bull. Soc. Chim. France 1971, 1705
b J.J. Basselier, J.C. Cherton und J. Caille; Compt. rend. 273 C, 514 (1971)
46. W. Adam und J.C. Liu; J. Am. Chem. Soc. 94, 1206 (1972)
47. Enamin-1.2-Dioxetane:
a W. Ando, T. Saiki und T. Migita; J. Am. Chem. Soc. 97, 5028 (1975)
b H.H. Wasserman und S. Terao; Tetrahedron Lett. 1975, 1735
Vinylthioether-1.2-Dioxetane:
c W. Ando und K. Watanabe; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975, 961
d W. Ando und K. Watanabe; Tetrahedron Lett. 1975, 4127
48. a J.H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam; Tetrahedron Lett. 1972, 169
b A.P. Schaap und G.R. Faler; J. Am. Chem. Soc. 95, 3381 (1973)
49. P.D. Bartlett und M.S. Ho; J. Am. Chem. Soc. 96, 627 (1974)

50. a K. Gollnick; "Chemical Aspects of Photodynamic Action in the Presence of Molecular Oxygen", in O.F. Nygaard, H.I. Adler und W.K. Sinclair, Eds., "Radiation Research; Biochemical, Chemical and Physical Perspectives", Academic Press, New York 1975, p. 590 - 611
- b K. Gollnick; "Mechanism and Kinetics of Chemical Reactions of Singlet Oxygen with Organic Compounds", in B. Rånby und J.F. Rabek, Eds., "Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers", John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1978, p. 111 - 134
51. G.O. Schenck und K. Gollnick; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1256, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1963)
52. a R.H. Young, K. Wehrly und R.L. Martin; J. Am. Chem. Soc., 93, 5774 (1971)
- b C.S. Foote, Y.C. Chang und R.W. Denny; J. Am. Chem. Soc., 92, 5216, 5218, (1970)
- c C.S. Foote und R.W. Denny; *ibid.*, 93, 5162, 5168 (1971)
53. H. Staudinger und E. Husemann; B. 68, 1618, 1628 (1935)
54. K. Gollnick und H.J. Kuhn; "Ene Reactions with Singlet Oxygen", in H.H. Wasserman und R.W. Murray, Eds., "Singlet Oxygen", Academic Press, New York, N.Y. 1979, p. 287 - 427
55. G.O. Schenck und K. Gollnick; J. Chim. Phys., 55, 892 (1958)
56. a C.S. Foote und R.W. Denny; J. Am. Chem. Soc., 90, 6233 (1968)
- b G.R. Seely und T.H. Meyer; Photochem. Photobiol., 13, 27 (1971)
57. G.A. Hollinden und R.B. Timmons; J. Am. Chem. Soc., 92, 4181 (1970)
58. a P.B. Merkel, R. Nilsson und D.R. Kearns; J. Am. Chem. Soc., 94, 1030 (1972)
- b P.B. Merkel und D.R. Kearns; J. Am. Chem. Soc., 94, 7244 (1972)

- c C.A. Long und R.D. Kearns; J. Am. Chem. Soc., 97, 2018 (1975)
59. J.H. van't Hoff; Etudes de dynamique chimique, F. Muller, Amsterdam, 1884, S. 87
60. W.S. Gleason, I. Rosenthal und J.M. Pitts; J. Am. Chem. Soc., 92, 7042 (1970)
61. K. Gollnick und G. Schade; unveröffentlichte Ergebnisse.
62. K. Gollnick; Adv. Chem. Ser. 77 III, 78 (1968)
63. R. Higgins, C.S. Foote und H. Cheng; Adv. Chem. Soc. 77 III, 102 (1968)
64. C.S. Foote; Pure Appl. Chem. 27, 635 (1971)
65. T. Matsuura, A. Horinaka und R. Nakashima; Chem. Letters 1973, 887
66. a P.D. Bartlett, G.D. Mendenhall und A.P. Schaap; Ann. N.Y. Acad. Sci., 171, 79 (1970)
b A.P. Schaap und P.D. Bartlett; J. Am. Chem. Soc., 92, 6055 (1970)
67. R.D. Ashford und E.A. Ogryzlo; J. Am. Chem. Soc., 97, 3604 (1975)
68. a R. Huisgen; Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977)
b G. Steiner; Dissertation Universität München, 1973
69. H.G. Grimm, H. Ruf und H. Wolff; Z. physik. Chem. Abt. B 13, 301 (1931)
70. a W. Elser; Dissertation Techn. Hochschule Stuttgart, 1965
b R. Gompper; Angew. Chem., 81, 348, 355 (1969)
71. B. Giese; Dissertation Universität München, 1967
72. R. Gompper; Angew. Chem., 81, 350 (1969)
73. L.A. Feller; Dissertation Universität München, 1967
74. R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer; in "The Chemistry of Alkenes", Eds. S. Patai, p. 739, Interscience Publ. 1964
75. a J. Sauer; Ang. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967)
b J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert; Chem. Ber. 97, 3183 (1964)

- 76. R. Gompper; *Angew. Chem.* 81, 349 - 351 (1969)
- 77. K. Gollnick und F. Kotsonis; unveröffentlichte Ergebnisse; F. Kotsonis und M.S. Thesis; University of Arizona (1969)
- 78. K. Gollnick, G.O. Schenck und O.A. Neumüller; *Liebigs Ann. Chem.* 603, 46 (1957)
- 79. a A. Nickon und J.F. Bagli; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6330 (1959)
b A. Nickon und J.F. Bagli; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1498 (1961)
- 80. E.J. Corey und R.A. Sneen; *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2505 (1955)
- 81. M.W. Lister; *J. Am. Chem. Soc.* 63, 143 (1941)
- 82. M.I. Davis und T.W. Muecke; *J. Phys. Chem.* 74, 1104 (1970)
- 83. a C.W. Jefford und A.F. Boschung; *Helv. Chim. Acta* 57, 2242 (1974)
b K.R. Kopecky und J.H. van de Sande; *Canad. J. Chem.* 50, 4034 (1972)
c F.A. Litt und A. Nickon; *Adv. Chem. Ser.* 77 III, 118 (1968)
d A. Nickon, V.T. Chuang, P.J.L. Daniels, R.W. Denny, J.B. DiGiorgio, T. Tsunetsugu, H.G. Vilhuber und E. Werstiuk; *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5517 (1972)
- 84. K. Gollnick, D. Haisch und G. Schade; *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1747 (1972)
- 85. C.S. Foote, T.T. Fujimoto und Y.C. Chang; *Tetrahedron Letters* 1972, 45
- 86. N. Hasty, P.B. Merkel, P. Radlick und R.D. Kearns; *Tetrahedron Letters* 1972, 49
- 87. Ch. Reichardt; *Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie*, Verlag Chemie 1969
- 88. K. Dimroth, Ch. Reichardt, T. Slepman und F. Bohlmann; *Liebigs Ann. Chem.* 661, 1 (1963)
- 89. Mc Clellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H. Freeman and Company, San Francisco and London.
- 90. M.T. Rogers und T.W. Campbell; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4742 (1952)

91. a J.G. Kirkwood; J. Chem. Physics 2, 351 (1934)
b L. Onsager; J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
92. a K.J. Laidler und H. Eyring; Ann. New York Acad. Sci. 39, 303 (1940)
b S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring; The Theory of Rate Process; First Ed., S. 419, McGraw-Hill Book Comp., New York 1941
93. a K.J. Laidler und P.A. Landskroener; Trans. Faraday Soc. 52, 200 (1956)
b K.J. Laidler; Chem Abstr. 56, 2920 (1962)
94. a S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring; The Theory of Rate Process; McGraw Hill, New York, London, 1941, S. 400
b E. Tommila und P. Kauranen; Acta Chem. Scand. 8, 1152 (1954); 13, 622 (1959)
c H. Heydtmann, A.P. Schmidt und H. Hartmann; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 444 (1966)
d C. LAssau und J.-C. Jungers; Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2678
e Y. Drougard und D. Decroocq; Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2972; G. Berrebi und D. Decroocq; J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol. 71, 673 (1974)
f M. H. Abraham; J. Chem. Soc. B 1971, 229
M. H. Abraham und R. J. Abraham; J. Chem. Soc., Perkin Trans II 1975, 1677
M. H. Abraham und P.C. Grellier; *ibid.* 1976, 1735
g M. Auriel und E. de Hoffmann; J. Amer. Chem. Soc. 97, 7433 (1975)
h A.D. Stepukhovich, N.I. Lapshova und T.D. Efimova; Chem. Abstr. 59, 3739 (1963)
i M. Watanabe und R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 78, 527 (1965)
95. a W. Biltz; Z. phys. Chem. A 151, 13 (1930);
b W. Biltz; Liebigs Ann. Chem. 453, 259 (1927)
96. M.J.S. Dewar und W. Thiel; J. Am. Chem. Soc. 97, 3978 (1975)

97. K. Gollnick, G.O. Schenck, G. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohloff; Liebigs Ann. Chem. 674, 93 (1964)
98. S. Inagaki und K. Fukui; J. Am. Chem. Soc. 97, 7480 (1975)
99. S. Inagaki, H. Fujimot und K. Fukui; Chem. Letters 1976, 749
100. D.R. Kearns, W. Fenical und P. Radlick; Ann. N.Y. Acad. Sci. 171, 34 (1970)
101. H.U. Wagner und K. Gollnick; unveröffentlichte Ergebnisse.
102. a J.-E. Dubois und F. Garnier; Chem. Commun. 1968, 241; Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3797
b M.-F. Ruasse und J.-E. Dubois; J. Am. Chem. Soc. 97, 1977 (1975)
103. R. Huisgen und H. Pohl; Chem. Ber. 93, 527 (1960)
104. R.B. Woodward und R. Hoffmann; Angew. Chem. 81, 797 (1969)
105. K. Fukui; Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970)
106. H.O. Pritchard; Chem. Rev. 52, 529 (1953)
Handbook of Chemistry and Physics, LRC Press (1974)
107. K.H. Schulte-Elte, B.L. Muller und V. Rautenstrauch; Helv. Chim. Acta 61, 2777 (1978)
108. M. Orfanopoulos, Sr. M. Bellarmine Grdina L. M. Stephenson; J. Am. Chem. Soc. 101, 275 (1979)
109. D.R. Kearns; J. Am. Chem. Soc. 91, 6554 (1969)
110. a W.E. Parham, H. Wynberg und F. Ramp; J. Am. Chem. Soc. 75, 2065 (1953)
b W.E. Parham und H. Wynberg; Org. Synth. 35, 51 (1955)
c W.E. Parham, B. Gadsby und R.A. Mikulec; J. Org. Chem. 24, 1819 (1959)
111. W. Schroth und J. Peschel; Z. Chem. 4, 271 (1964)
112. a B.A. Hess und L.J. Schaad; J. Am. Chem. Soc. 95 3907 (1973)
b N.K. Ray und P.T. Narashinhan; J. Mol. Struct. 1 489 (1968)
c M.M. Kreevoy; J. Am. Chem. Soc. 80, 5543 (1958)

113. L. Levi; Chem. News 62, 216 (1890)
114. R.H. Baker und C. Barkenbus; J. Am. Chem. Soc. 58, 262 (1936)
115. W.E. Parham, J. Heberling und H. Wynberg; Am. Soc. 77, 1169 (1955)
116. F. Asinger, M. Thiel, H. Usbeck, K.-H. Gröbe, H. Grundmann und S. Tränkner; Liebigs Ann. Chem. 634, 144 (1960)
117. P.A. Howell, R.M. Curtis und W.N. Lipscomb; Acta Cryst. 7, 498 (1954)
118. K. Kobayashi und T. Oki; Chem. Letters 7, 645 (1973)
119. W. Küsters und P. de Mayo; J. Am. Chem. Soc. 95, 2383 (1973)
120. W. Schroth, H. Bahn und R. Zschernitz; Z. Chem. 13, 424 (1973)
121. a D.O. Cowan und R.L. Drisko; Tetrahedron Letters 1255, (1967)
- b J.E. Shields, D. Gavrilovic und J. Kopecky; Tetrahedron Letters 271 (1971)
- c W. Hartmann und H.-G. Heine; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 272 (1971)
122. J.E. Shields, D. Gavrilovic, J. Kopecky, W. Hartmann und H.-G. Heine; J. Org. Chem. 39, 515 (1974)
123. W. Schroth; Z. Chem. 18, 17 (1978)
124. W. Ando, H. Higuchi und T. Migita; J. Org. Chem. 42, 3365 (1977)
125. W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd I/2, S. 831, Thieme Stuttgart 1959
126. A. Weissberger und E.S. Proskauer, in Technique of Organic Chemistry, Bd. 7, Organic Solvents, Interscience, New York 1955
127. Firmenschrift von E. Merck, Darmstadt: Sorptionsmittel Merck für die präparative Schichtchromatographie; H. Halpaap, Chem. Ing. Tech. 35, 488 (1963)

128. a G. Crank und F.W. Eastwood; Austr. J. Chem., 17,
1392 (1964)
b F.W. Eastwood; Tetrahedron Letters 1970, 5223
129. G.O. Schenck; DECHEMA-Monographien 24, 105 (1955)
130. "Logarithmische Rechentafeln ", Hrsg. F.W. Küster,
A. Thiel und K. Fischbeck, 100. Aufl., Walter De
Gruyter & Co., Berlin 1969
131. J.R. Nool und J.F. Arens; Rec. Trav. Chim. 80, 244
(1961)
132. N. de Wolf, P.W. Henninger und E. Havinga; Rec. Trav.
Chim. 86, 1227 (1967)
133. M. Godchot und F. Taboury; Bull. Soc. chim. France
[4] 13, 545 (1913)

Lebenslauf

Geburtsdatum	16.2.1948
Geburtsort	München
Eltern	Anton Hartmann, techn. Amtsrat Julie Hartmann, geb. Böck
Schulbesuch	1954/58 Hauptschule München 1958/67 Neusprachliches Gymnasium der Armen Schulschwestern v.U.L.Fr. am Anger in München
Schulabschluß	Reifeprüfung am 21.7.1967
Studium	Wintersemester 1967/68 bis Sommersemester 1973: Technische Universität München. Diplomchemiker-Vorprüfung am 23.1.1970 Diplomchemiker-Hauptprüfung : mündlicher Teil im Juli 1972 Von September 1972 bis Juli 1973: Anfer- tigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Simon. Seit November 1973 Anfertigung der Doktor- arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Gollnick
Berufliche Tä- tigkeit	1.11.1973 - 30.6.1974: Wissenschaftliche Hilfskraft Seit 1.7.1974 : wissenschaftliche Ange- stellte am Institut für organische Che- mie der Universität München.

